

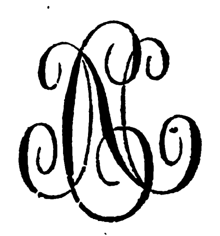
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

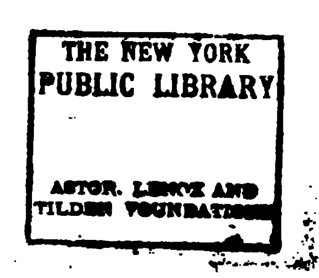
TOME QUARANTE-QUATRIÈME.



A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, cloître Saint-Benoît, n° 16, près la rue des Mathurins.

1830.



DE L'IMPRIMERIE DE V^e^. THUAU,

rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

Sur les variations de l'Acide carbonique atmosphérique.

PAR M. THÉOD. DE SAUSSURE (1).

(Lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 18 février 1830.)

§ Ier.

PARMI les recherches que les chimistes se sont proposées, il en est peu qui soient plus intéressantes, mais qui aient eu moins de succès que celles qui se rappor-

(1) La complaisance extrême de M. de Saussure nous avait permis de donner, dans le 38e vol. de ces *Annales*, une idée abrégée des intéressantes expériences auxquelles il s'est livré sur les variations de l'acide carbonique atmosphérique. Depuis, cet important travail a été beaucoup étendu, et l'auteur l'a communiqué, le 18 février dernier, à la Société de Physique et

tent aux changemens que l'air libre doit éprouver dans sa composition.

Ingenhousz (1), et plus récemment M. Dalton (2), ont annoncé qu'ils avaient observé des variations dans les proportions du gaz oxigène atmosphérique; mais d'autres physiciens (3) ont trouvé que ces résultats étaient illusoires; et ils l'étaient en effet, parce que ces variations sont trop petites pour être déterminées par les eudiomètres que nous employons à cette recherche.

Après m'être assuré de l'insuffisance de ce moyen, j'ai soumis à la même épreuve l'acide carbonique atmosphérique, dont les variations n'avaient point encore été démontrées : mes premiers résultats ont été publiés en 1816, dans la *Bibliothèque universelle*, vol. 1; mais ils devaient être multipliés, et ils ont donné lieu aux

---

d'Histoire naturelle de Genève. Un exemplaire imprimé de ce beau Mémoire, dont nous sommes redevables à M. de Saussure lui-même, vient de nous parvenir, et nous nous empressons d'en enrichir nos Annales. Nous avons cru, seulement, pouvoir nous dispenser de reproduire les tableaux détaillés des circonstances atmosphériques qui ont accompagné chaque expérience : personne, assurément, ne pourrait concevoir la pensée de trouver dans ces données un résultat qui aurait échappé à la sagacité de l'auteur.

(1) *Expér. sur les Végétaux*, vol. 1, p. 142. — *Philosoph. Trans.*, vol. LX, part. 2.

(2) *Annals of Philosophy*, vol. X, p. 304.

(3) Cavendish, *Philos. Trans.*, vol. LXXII, part. 1; Berthollet, *Stat. Chim.*, vol. 1, p. 516; Humboldt et Gay-Lussac, *Journ. de Phys.*, t. LX.

recherches que je vais exposer, en les faisant précéder par l'examen des procédés qui ont successivement servi à déterminer la proportion de ce gaz ; ils montreront les erreurs qu'on peut commettre dans cette opération. Le paragraphe III contient le détail du procédé que j'ai suivi pour mes dernières observations ; cette description, destinée seulement à ceux qui les continueront, peut être omise par ceux qui se bornent à connaître les résultats : ils sont réunis sous différens titres, dans le paragraphe IV.

§ II.

Premier procédé.

Les premiers chimistes qui nous ont laissé des instructions (1) sur la recherche de l'acide carbonique atmosphérique admettaient que l'air libre, lavé avec des lessives alcalines dans un tube eudiométrique, subissait une diminution de volume qui y indiquait, suivant la circonstance, un ou deux centièmes d'acide carbonique ; car ils annonçaient que sa proportion, ainsi que celle du gaz oxigène, était variable dans différens lieux ; mais ce procédé, qui s'exécutait dans des tubes gradués en 200 ou 300 parties, était insuffisant pour démontrer dans l'air la présence de l'acide carbonique, et, à plus forte raison, ses variations. Son absorption, faite dans un matras dont le col porte des graduations égales à la 1500e partie de la capacité de ce vase, peut faire évaluer

---

(1) Fourcroy, *Syst. des Conn. chim.*, vol. 1, p. 158 ; Humboldt, *Journ. de Phys.*, par de La Métherie, t. XLVII, p. 202 ; Gilbert, vol. III, p. 77.

par approximation le gaz acide carbonique des airs que nous respirons quelquefois dans l'intérieur de nos habitations, lorsqu'ils sont viciés par la respiration d'un grand nombre de personnes ; mais la proportion du gaz acide carbonique dans l'air, en rase campagne, est trop faible pour qu'on puisse l'apprécier par une diminution de volume, parce que cette opération, qui devrait être faite dans un matras, portant sur un col extraordinairement étroit des graduations égales à une vingt-millième partie de la capacité de ce vase, serait trop influencée par les changemens continuels de la température et de la pression atmosphérique. Sans cette difficulté, ce moyen, plus expéditif et plus direct que les suivans, devrait leur être préféré ; s'il n'entravait pas nos procédés pour l'évaluation de l'oxigène atmosphérique, les variations de ce gaz ne seraient plus incertaines.

Second procédé.

M. Dalton, qui a vu sans doute les inconvéniens de l'opération précédente, a montré, le premier, que la quantité de l'acide carbonique atmosphérique était beaucoup moindre qu'on ne l'avait cru précédemment ; il s'est assuré que 8 centimètres cubes de l'eau de chaux qu'il employait à cette épreuve, exigeaient pour leur saturation 4 centimètres cubes et demi d'acide carbonique, et que le même volume de ce liquide, agité avec 6600 centimètres cubes d'air atmosphérique, était justement saturé par l'acide carbonique qui se trouvait dans cet air ; il en a conclu que 10000 parties d'air contenaient en volume 6,8 d'acide carbonique ; mais ce procédé est trop indéterminé pour avoir de la précision,

soit à cause des tâtonnemens qu'il exige, soit à cause de la faculté qu'a le carbonate de chaux de se dissoudre dans un excès d'acide carbonique (1).

Troisième procédé.

M. Thenard (2) a fait, par un procédé plus direct, la même recherche; il a introduit 313 grammes d'eau de baryte dans un ballon à robinet, qui contenait 9,592 litres d'air; il les a agités pendant cinq ou six minutes; il a fait, par la pompe pneumatique, le vide dans ce ballon, à l'aide d'un tuyau en forme de siphon terminé par un robinet; il a rempli de nouveau ce ballon d'air, il l'a agité avec l'eau de baryte, comme dans la première opération : après avoir renouvelé, avec les mêmes procédés, trente fois l'air du ballon sur la même eau de baryte, on s'est trouvé avoir opéré sur 357,532 grammes d'air; on a recueilli le sous-carbonate de baryte qui était en suspension dans la liqueur, on a décomposé celui qui adhérait aux parois du ballon par l'acide hydrochlorique, et l'on a précipité cette dissolution par du sous-carbonate de soude, pour régénérer le sous-carbonate de baryte. Les deux précipités réunis ont pesé 0,966 grammes, et ont indiqué que 10000 d'air en volume contenaient 3,91 d'acide carbonique, en admettant 22 d'acide en poids dans 100 de sous-carbonate de baryte. Quoique l'atmosphère m'ait fourni souvent un résultat à peu près semblable au précédent, j'observerai

---

(1) Thomson's, *Syst. of Chemistry*, 5e édit., vol. 3, p. 190.

(2) Thenard, *Traité élém. de Chim.*, 5e édit., vol. 1, p. 303.

qu'il tient ici, probablement en partie, à l'examen d'une grande quantité d'air par des évacuations multipliées, et que ce procédé est trop long pour servir à des observations, où il faut recueillir l'acide carbonique que l'air contient momentanément, soit dans l'intervalle de trois ou quatre heures : d'ailleurs, l'agitation de cinq ou six minutes ne suffit pas pour l'absorption de l'acide dans chacune des opérations où l'on a renouvelé l'air ; la précipitation du carbonate de baryte par le sous-carbonate de soude n'est pas assez précise, soit par l'adhésion des deux sels, soit par la solubilité du carbonate de baryte, lors même qu'on en favorise la précipitation par l'ébullition ; mais ces inconvéniens pourront être facilement évités, comme je le montrerai dans la suite.

Quatrième procédé.

Le procédé qui m'a fait observer que l'air libre contient dans le même lieu une quantité variable d'acide carbonique (1), consistait à remplir à moitié, avec cinquante grammes d'eau de baryte, un flacon pourvu d'une large ouverture, et à le renfermer dans un ballon de verre, qui contenait quatorze litres d'air ; l'ouverture de ce ballon avait au moins six centimètres de diamètre, et elle était fermée à vis par une platine de laiton, munie d'un robinet ; la platine portait sur ses bords un anneau de cuir gras, qui interceptait, par sa pression sur ceux du col du ballon, le passage de l'air : on faisait le

(1) *Bibliothèque universelle*, Sciences et arts, vol. 1, ann. 1816.

vide dans ce vase pour y introduire l'air qui devait être examiné, on y plaçait le flacon d'eau de baryte; après avoir fermé l'appareil, on l'agitait fréquemment; on en retirait, au bout de deux mois, le flacon intérieur, on le bouchait, et lorsque le précipité s'y était déposé, on en décantait la liqueur; le carbonate de baryte, lavé, desséché sur l'eau bouillante, et pesé avec le flacon, donnait la quantité d'acide carbonique atmosphérique.

J'ai essayé de substituer à l'eau de baryte une solution aqueuse de sous-acétate de plomb : cette dernière a l'avantage de former un carbonate absolument insoluble par l'eau, et d'indiquer une plus petite quantité d'acide carbonique; car 100 parties en poids de cet acide sont représentées par 606 de carbonate de plomb, et seulement par 454 de carbonate de baryte; mais, après un grand nombre d'observations, j'ai renoncé à ce réactif, 1° parce que sa dissolution aqueuse se décompose, au bout d'un certain temps, avec ou sans le contact de l'air, en formant un précipité blanc qui n'est pas du carbonate de plomb, mais qu'on pourrait confondre à l'œil avec cette substance; 2° parce que la dissolution aqueuse de sous-acétate de plomb, quelque étendue qu'elle soit, se trouble par une addition d'eau, et produit ainsi un léger dépôt dans l'opération des lavages destinés à séparer le carbonate du sous-acétate.

Le même appareil a été employé à quelques expériences avec l'eau de chaux; elle a confirmé les résultats obtenus avec l'eau de baryte; mais les erreurs d'observation sont moindres avec cette dernière, soit parce que la même quantité d'acide carbonique est représentée, dans le carbonate de baryte, par un poids à peu près

double de celui du carbonate de chaux, soit parce que ce dernier forme un précipité moins dense, qui est plus entraîné par la décantation.

J'ai été conduit à changer l'appareil que je viens de décrire, en observant que la clôture, par une platine à vis, d'un aussi grand diamètre que celui de 6 centimètres, ne s'oppose pas toujours au passage de l'air dans des expériences prolongées, et que la quantité considérable de cuir gras qui y est employée peut former de l'acide carbonique.

Cinquième procédé.

L'appareil précédent a été modifié en renfermant l'air dans une jarre de quatorze litres, dont le col usé à l'émeril s'adapte à un bouchon de verre de 6 centimètres de diamètre; dans ce bouchon est implantée une tige de métal qui porte le flacon d'eau de baryte (du quatrième procédé) dans la jarre renversée; on assujettit par des liens le bouchon humecté de ce vase à son col; on plonge dans du mercure cette partie de l'appareil, et on l'agite à différentes reprises, sans le sortir du liquide métallique.

Pour renouveler l'air de la jarre, avant d'y introduire le flacon intérieur, il suffit de la laisser ouverte pendant trois heures à l'air libre qu'on doit éprouver.

Les lavages du carbonate de baryte ont été faits avec de l'eau saturée de ce sel; mais le précipité obtenu, soit par ce procédé, soit par le précédent, est souillé de quelques impuretés accidentelles qui en font environ la $\frac{5}{100}$ partie; pour s'en assurer, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique très-délayé, on décante la liqueur,

et on la précipite par une solution de sulfate de soude. Le sulfate de baryte, séché au rouge, donne, par un rapport connu, sur lequel je reviendrai plus bas, le poids du carbonate de baryte. J'ai désigné par la lettre S, dans le tableau final des expériences, les résultats obtenus par ce procédé, que j'appellerai *sédentaire*. Il a le défaut de ne pouvoir pas servir à des observations éloignées de l'habitation de l'observateur, et de fournir des quantités de carbonate, trop petites pour qu'uue légère inexactitude dans les poids et les lavages n'introduise pas une erreur notable dans l'évaluation de l'acide carbonique.

§ III.

Dernier procédé.

Le procédé dont il s'agit ici, est celui qui doit être préféré, et qui a servi aux observations multipliées que j'ai faites dans les trois dernières années. Il se réduit à verser immédiatement de l'eau de baryte dans un grand ballon pourvu d'un orifice étroit qui se ferme exactement : ce vase contient une quantité d'air presque triple de celle que j'éprouvais précédemment. Le carbonate de baryte qui s'y produit est enlevé par deux opérations. Dans la première, on évacue en même temps que l'eau de baryte, le précipité qu'elle tient en suspension, et on le sépare par le repos, la décantation et plusieurs lavages, pour le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique. Dans la seconde opération, on enlève avec cet acide le carbonate adhérent au verre du ballon; on précipite par du sulfate de soude les deux dissolutions réunies : le sulfate de baryte qui en résulte donne, par

le calcul, le poids de l'acide carbonique. Tous les résultats qui, dans le tableau final de mes expériences, ne sont pas accompagnés du signe S, se rapportent à ce procédé : comme il exige des manipulations uniformes, je vais en donner une description minutieuse, qui est justifiée par la nature de la recherche, et par le désir de la mettre à la portée de tous les observateurs.

1°. Employer, pour mêler l'air avec de l'eau de baryte, des ballons de verre transparent, qui aient une capacité comprise entre 35 et 45 litres. Ces ballons ont un col de 1 décimètre de long et de 3 centimètres de diamètre intérieur (*b*) ; à l'ouverture de ce col, est mastiquée une douille, soit virole de cuivre, semblable à celles que portent les cloches tubulées pour les appareils à gaz. Le trou à vis dont cette virole est percée pour porter un robinet, introduire et évacuer l'eau de baryte, a 9 millimètres de diamètre (*c*). Le mastic qui lute la virole au ballon est composé de poix résine, d'ocre rouge, et d'une petite quantité de cire et de suif. Il est important de rechercher, avant de composer ce mastic, si l'ocre contient un sulfate et quelque substance soluble à froid par l'acide muriatique délayé ; dans ce cas, cette ocre ne peut être employée.

Le mastic doit offrir, dans l'intérieur du ballon, une surface concave, polie, dépourvue de gerçures et de bavures ; il doit avoir une consistance telle, qu'il commence à s'amollir par la chaleur de la main, soit à une

---

(*b*) J'ai réuni, à la fin de la description de ce procédé, les notes qui lui servent d'explication : telle est la note (*b*), qui se rapporte au col du ballon.

température de 34°.centig. Quand il est moins fusible, il s'en détache souvent des parcelles, il s'y forme des fentes, et il occasione la fracture du verre. On doit avoir au moins quatre de ces ballons, pour faire simultanément, dans différens lieux, des observations de nuit et de jour. Avant d'employer un ballon neuf pourvu de sa virole, on le lave avec de l'eau de baryte, on enlève avec un acide le carbonate qui y adhère, et l'on y agite une grande quantité d'eau distillée, ou de pluie avec de la grenaille, afin de détacher toutes les parties du ciment ou du verre, susceptibles d'être enlevées : on renouvelle ce lavage avec la grenaille, après chaque analyse. Le ballon est promptement desséché, en y insérant, à plusieurs reprises, des bandes de toile chaude, qui sont fixées aux extrémités d'une verge de laiton.

2°. Introduire avec lenteur, dans le ballon vidé d'air par la pompe pneumatique (*d*), l'air à quatre pieds au-dessus du sol; s'éloigner pendant cette introduction; prendre la température de l'air du ballon placé à l'ombre, en suspendant un thermomètre (*e*) dans l'intérieur de ce vase; observer celle de l'air extérieur, le baromètre, l'hygromètre, le vent (*f*), les nuages, l'état général de la saison et l'humidité du sol; verser dans le ballon avec un entonnoir assez long, pour que le lut n'en soit pas mouillé, 100 grammes d'eau de baryte, saturée de carbonate de baryte : cette liqueur doit être assez délayée pour ne pas former de dépôt à une température voisine de 0. J'ai employé, dans ce but, une eau de baryte, qui contenait en poids $\frac{1}{100}$ de cette terre (*g*).

Pour fermer le ballon après l'introduction de l'air, on substitue au robinet un bouchon de métal à vis, à tête

carrée, qui s'enchâsse dans une clef. Il a un rebord large de 6 millimètres, muni en dessous d'un anneau de cuir gras qui s'applique sur la virole du ballon.

3°. Agiter pendant une heure l'air inclus avec l'eau de baryte, en imprimant au ballon un mouvement circulaire qui fasse parcourir au liquide soixante ou quatre-vingts oscillations par minute, sur le quart environ de la surface du vase, en ne changeant pas la place de la partie mouillée, qui ne doit pas s'étendre jusqu'au lut. On produit sans fatigue cette agitation en plaçant sur un coussin le fond du ballon, et en imprimant à son col la rotation dont j'ai parlé.

On obtient le même résultat en laissant l'eau de baryte dans le ballon pendant sept ou huit jours, à une température qui ne soit pas inférieure à + 15° ou + 10°, et en soumettant la liqueur à vingt oscillations consécutives par jour. Dans ce procédé que j'ai suivi le plus souvent, l'expérience ne doit pas être prolongée au-delà du terme prescrit (*h*).

4°. Lorsqu'on ouvre le ballon pour l'évacuation de l'eau de baryte et de la plus grande partie du carbonate, mettre ce dernier en suspension dans le liquide par l'agitation, et en remplir promptement, avec un grand entonnoir, un flacon A, qui soit pourvu d'un large col et d'un bouchon de verre. Laver le ballon avec 350 grammes d'eau saturée de carbonate de baryte (i), en la répartissant en sept portions pour sept lavages consécutifs. Cette eau de lavage, qui tient aussi en suspension du carbonate, sera renfermée pendant vingt-quatre heures dans un flacon B (de 350 centimètres cubes). On l'inclinera, à deux ou trois reprises, dans cet inter-

valle, afin d'accumuler dans une partie de son fond le précipité; on décantera dès-lors la plus grande partie du liquide; on fera la même opération sur le flacon A, en réservant seulement pour d'autres analyses l'eau de baryte décantée de ce dernier (*k*), et l'on ajoutera au carbonate qu'il renferme celui qui n'est pas adhérent au flacon B. Tout le carbonate en suspension étant réuni dans le flacon A, on en séparera le liquide au bout de vingt-quatre heures, et l'on fera trois lavages de ce carbonate, en employant, pour chacun d'eux, 50 grammes d'eau saturée de carbonate, et en laissant l'intervalle précédent entre ces trois lavages. On dissoudra avec quelques gouttes d'acide muriatique le carbonate adhérent aux parois du flacon B, pour ajouter cette dissolution à celle de l'opération suivante.

5°. Dissoudre le carbonate adhérent aux parois du ballon, en y versant 50 grammes d'acide muriatique très-étendu; il est composé d'une partie en poids d'acide muriatique (densité 1,25), et environ de 15 parties d'eau; évacuer cette dissolution, et laver le ballon avec 350 grammes d'eau répartie en sept portions pour sept lavages consécutifs; réduire à 50 grammes par l'ébullition, dans une capsule de platine, la solution muriatique réunie à l'eau des lavages; verser ces 50 grammes dans le flacon A, pour dissoudre le carbonate qui y est contenu. Cette dissolution sert à séparer le carbonate des impuretés (*l*) qui le souillent; on facilitera la réunion ou la précipitation de celles qui sont insolubles, en chauffant le liquide trouble dans une capsule de verre, sur un bain-marie bouillant.

6°. Précipiter la solution muriatique transparente,

par 10 grammes d'une solution de sulfate de soude, composée de dix-neuf parties d'eau et d'une partie de ce sel obtenu dans l'état anhydre par l'incandescence (*m*); décanter la liqueur au bout de vingt-quatre heures; laver le précipité avec 150 grammes d'eau répartie en trois portions, en laissant l'intervalle précédent entre chaque lavage. Dessécher sur un bain-marie bouillant ce précipité, et le peser (après son refroidissement) avec sa capsule, à une balance sensible au milligramme; on en défalquera le poids de la capsule vide, en ayant soin de ne faire cette pesée qu'une heure après avoir essuyé la capsule (*n*); on pèse tout le précipité qu'on a pu en séparer, et l'on détermine la perte de poids qu'il subit dans un creuset de platine par la rougeur sur une lampe d'alcool à courant d'air. Après cette opération, le poids du sulfate, diminué dans le rapport de 100 à 84 (*o*), donne le poids du carbonate de baryte séché au rouge qui s'est formé dans le ballon. Lorsque le poids du sulfate est peu considérable, on obtient un résultat suffisamment exact, en s'abstenant de l'opération de l'incandescence, et en diminuant, dans le rapport de 100 à 81,48, le sulfate séché à l'eau bouillante, pour avoir le carbonate séché au rouge; j'ai admis que 100 de ce carbonate contiennent en poids 22 d'acide (*p*), et j'ai supposé, pour abréger le calcul, que l'air était sec; parce que ses différentes densités à des humidités voisines les unes des autres n'ont qu'une influence insignifiante sur mes résultats. D'ailleurs ce calcul, aussi complet qu'il peut l'être, ne serait pas (quant à présent) très-exact.

J'ai fait six fois l'analyse du même air pris en même

temps dans le même lieu : le *maximum* et le *minimum* d'acide carbonique trouvé par ces opérations dans 10000 de cet air sont exprimés par les nombres 4, 12 et 3,89 : je conclus, de ces résultats et de quelques autres obtenus dans des circonstances très-rapprochées, que la plus grande différence entre deux résultats qui devraient être égaux monte à la $\frac{6}{100}$ partie de la quantité moyenne de l'acide carbonique atmosphérique.

NOTES *sur le procédé précédent.*

(*b*) Les sels barytiques formés dans le ballon se trouvent, par leur évacuation, légèrement souillés par le mastic de la virole ; on affaiblit cette influence en diminuant la surface du ciment dans l'intérieur du ballon, par le rétrécissement de son col. Il serait facile de donner à la virole une forme telle, que le contact du ciment avec le liquide fût insensible, même dans un col d'un grand diamètre.

(*c*) La virole ne doit être percée que d'un petit trou, pour ne pas donner un libre accès à l'air extérieur, soit quand on évacue l'eau de baryte, soit quand on introduit ce liquide dans un moment différent de celui où l'on a rempli ce vase de l'air qui doit être examiné. Le petit diamètre de cet orifice a d'ailleurs l'avantage d'en rendre la clôture plus exacte.

(*d*) On pourrait probablement substituer à la pompe pneumatique un soufflet qui renouvellerait l'air du ballon par un tube qui pénétrerait au fond de ce vase, et qui serait assez long pour que l'air ne pût pas être vicié par la respiration de l'opérateur.

L'expérience m'a montré qu'on ne peut accorder aucune

confiance aux résultats obtenus, en recueillant de l'air par le déplacement de l'eau distillée ou de l'eau de pluie. Ces liquides, dans l'agitation produite par l'évacuation, abandonnent ou absorbent des quantités variables d'acide carbonique.

(*e*) La température de l'air intérieur du ballon, *pendant le jour*, à l'ombre, en rase campagne, se trouve presque toujours plus élevée que celle de l'air extérieur : elles n'ont été désignées séparément dans le tableau, par les abréviations *int.* et *ext.*, que lorsque leur différence ou leur égalité méritait d'être notée. La température sans désignation se rapporte à l'intérieur du ballon ; elle ne diffère, dans ce cas, que très-peu de la température extérieure. Si le lieu où l'on introduit l'air dans le ballon ne permet pas de prendre sa température à l'ombre, on le transporte, plein de cet air, dans l'ombre la plus voisine ; la petite quantité d'air étranger qui pénètre alors dans ce vase ne saurait changer le résultat : les températures prises ainsi à Chambeisy ont été déterminées à l'ombre d'un mur.

Les hauteurs barométriques se rapportent à celles où le ballon a été définitivement fermé ; elles n'indiquent pas toujours avec une extrême précision l'élévation du lieu où l'air a été recueilli, mais la différence est trop petite pour avoir quelque importance dans mes recherches.

La température de l'air intérieur du ballon, *pendant la nuit*, en rase campagne, est souvent plus froide que celle de l'air extérieur à la même élévation au-dessus du sol. La plus grande différence, dans ce sens, a été 3°,9 ; elle a eu lieu, pendant la nuit du 7 août 1829, avec un ballon de 0,423 mètres de diamètre, placé sur une table à quatre pieds, au-dessus du sol, sur la montagne de la Faucille ; la transparence de l'air des lieux élevés a favorisé ce résultat. Le 10 novembre,

à onze heures du soir, l'eau restait liquide à Chambeisy, dans un gobelet de verre placé à l'air libre, à 5 pouces de distance horizontale du ballon fermé, tandis qu'elle se gelait dans l'intérieur de ce dernier, et à sa surface extérieure, le thermomètre intérieur étant à — 0°,5, et le thermomètre libre extérieur à + 2°,75. Ces effets, qu'on explique par le rayonnement du calorique, et par la faculté peu conductrice du verre, sont moins sensibles lorsque le ballon est plus petit; ils étaient encore très-marqués la même nuit, sous une cloche de verre (de 16 litres), dont l'ouverture reposait sur la terre au niveau du sol; on diminuait beaucoup cette différence de température, qui était d'un degré et un quart entre l'air libre et l'intérieur de la cloche nue, en la recouvrant avec une toile. Les jardiniers connaissent à cet égard l'influence d'une couverture, soit de la paille dont ils garnissent souvent leurs cloches dans les temps froids; mais ils peuvent ignorer qu'une plante placée, dans une nuit calme et sereine, sous une simple cloche de verre, est plus exposée à se geler, que si elle végétait à l'air libre; le résultat inverse a lieu pendant le jour.

(*f*) J'ai appelé *calme*, un air assez tranquille pour qu'on ne puisse pas assigner sa direction; *vent faible*, un air dont l'agitation commence à devenir sensible : la force de ce vent n'excède pas 5 pieds par seconde. J'ai nommé *médiocre*, un vent qui parcourt environ 12 pieds par seconde; *vent fort*, un vent supérieur au précédent.

(*g*) 100 parties d'eau de baryte, qui contiennent une partie de baryte, fournissent, par une dissolution de sulfate de soude, un précipité égal à 1,545, après son dessèchement au bain-marie bouillant. Pour avoir la liqueur à ce degré d'extension, on précipite un poids déterminé (soit 20 grammes d'eau de baryte) par du sulfate de soude, et l'on évalue,

par le poids du précipité, la quantité d'eau qui doit être ajoutée à l'eau de baryte pour qu'elle fournisse le sulfate de baryte dans la proportion prescrite,

100 parties d'eau saturée de baryte, à la température de 18 centig., tiennent en dissolution 2,5 de cette terre. Le même poids d'eau saturée à + 1° contient 1,45 de baryte. L'eau de baryte, qui en contient $\frac{1}{100}$, commence à se geler à 0 sans se décomposer.

Cette liqueur très-délayée, ou telle que je l'ai prescrite, a l'avantage d'absorber moins rapidement l'acide carbonique atmosphérique dans les transvasemens. La quantité de liquide indiquée pour les lavages du carbonate est subordonnée à ce degré de concentration, en supposant qu'un ou deux grammes d'eau de baryte restent sur le carbonate avant le lavage; j'ai déterminé les doses de liquide qu'on doit employer dans cette opération, pour dispenser du tâtonnement par les réactifs, et pour mettre de l'uniformité dans les pertes. Toutes les fois que je parle de la séparation du liquide, j'entends qu'elle s'opère d'abord par la décantation, et enfin, après le repos, par une pipette droite. La filtration est exclue de toutes ces manipulations.

(*h*) Le temps prescrit pour l'absorption de l'acide carbonique par l'eau de baryte, a été indiqué par des expériences dans lesquelles j'ai ajouté 16 centim. c. d'acide carbonique artificiel à 33,34 litres d'air qui contenait, d'après plusieurs analyses, 13 centim. c. d'acide carbonique, avant cette addition; elle porte la somme de ce gaz à 29 centim. c. Ce mélange, agité pendant une demi-heure avec 100 grammes d'eau de baryte, a fourni un précipité qui y annonçait 27,2 centim. c. d'acide carbonique.

Une seconde expérience, faite sur le même air artificiel, en l'agitant pendant une heure avec l'eau de baryte, a pro-

duit un précipité qui contenait 28 centim. c. d'acide carbonique.

Une troisième expérience sur le même air artificiel, en le laissant séjourner pendant huit jours sur l'eau de baryte, soumise à quinze oscillations consécutives par jour, a fourni un précipité qui y indiquait 28,5 centim. c. d'acide carbonique. Ces deux derniers résultats sont trop rapprochés, pour qu'on puisse leur assigner une différence certaine.

J'ai obtenu les mêmes produits en laissant l'air en contact avec l'eau de baryte pendant quinze jours d'agitation, à une température de 20° ou 25° : j'indique cette dernière circonstance, parce que, dans des expériences aussi prolongées, l'eau de baryte commence à déposer, à une plus basse température, de l'hydrate de deutoxide de barium. Cette substance, qu'on n'avait pu jusqu'ici former qu'avec le deutoxide d'hydrogène, ou qu'à l'aide d'une température très-élevée (1), s'est présentée en cristaux de 3 ou 4 millimètres de diamètre, lorsque l'eau de baryte, après avoir été agitée pendant quinze jours dans le ballon, à une température de 20 à 25 degrés, a été laissée en repos pendant plusieurs jours, à une température de 10 à 12 degrés. Je me suis convaincu que ce sel n'existait pas, avant l'expérience, dans l'eau de baryte, non-seulement parce qu'elle avait été préparée avec de l'hydrate de protoxide de barium pur et bien caractérisé par sa cristallisation, mais encore parce que cette eau de baryte, renfermée dans des flacons qui en étaient à peu près pleins, ne laissait rien précipiter à une température voisine de 0°. Il suffit d'ailleurs d'introduire dans un grand flacon plein d'air quelques gouttes d'eau de baryte très-délayée, et de le laisser fermé, en repos, pendant trois ou quatre semaines, à une

(1) Thenard, *Traité de Chimie elém.*, 5me édit., vol. II, p. 330.

température de 5° ou 10°, pour qu'il s'y forme des cristaux presque insolubles d'hydrate de deutoxide de barium.

(*i*) On prépare la solution aqueuse de carbonate de baryte, en faisant bouillir avec de l'eau le carbonate de baryte artificiel obtenu par l'exposition de l'eau de baryte à l'air libre. Le carbonate de baryte natif est trop dense pour que l'eau l'attaque facilement. Entre les températures de 20° à 25°, 10000 d'eau dissolvent 2,4 de carbonate artificiel.

(*k*) Le liquide des lavages est séparé de l'eau de baryte, mêlée de carbonate, que contient le ballon, 1° pour qu'elle ne soit pas exposée à l'air pendant ces lavages; 2° pour l'employer, après sa purification, à de nouvelles analyses. On opère cette purification en concentrant, par la distillation à la température de l'ébullition, les résidus d'eau de baryte, jusqu'à ce qu'ils soient réduits environ au douzième de leur volume; on renferme dans un flacon la liqueur bouillante, qui dissout la baryte en toute proportion; on l'expose à une température voisine de 0°, et l'on en sépare les cristaux d'hydrate de baryte, qu'on lave rapidement à plusieurs reprises avec de l'eau froide; on les dissout ensuite dans l'eau : lorsque cette dissolution a le degré d'extension convenable pour les opérations eudiométriques, on y ajoute un peu de carbonate de baryte, et on la conserve dans des flacons à peu près pleins.

(*l*) Après avoir retranché de ce carbonate, séché à l'eau bouillante, les impuretés insolubles qui y sont mêlées, il est encore bien éloigné d'être pur; car, si l'on précipite sa dissolution dans un acide, par du sulfate de soude, pour en former du sulfate de baryte, et pour comparer le résultat de cette opération avec celui qu'elle fournit avec du carbonate pur, on trouve que, après le dessèchement à l'eau bouillante,

100 parties de carbonate formé dans le ballon par l'analyse de l'air contiennent en moyenne 91 de carbonate pur. Cette quantité s'élève à 95 dans l'appareil sédentaire, parce que l'eau de baryte n'y touche point le ciment, et y est moins exposée aux impuretés que le verre et l'air ajoutent au carbonate.

(*m*) L'incandescence (du sulfate de soude du commerce) dans une capsule de platine; la dissolution subséquente dans l'eau; le repos, la filtration et la cristallisation dépouillent ce sel des impuretés qu'il communiquerait au sulfate de baryte sans ces opérations.

(*n*) Le verre attire assez l'humidité pour que le poids des capsules, qui contiennent environ un décilitre, soit différent lorsqu'on les pèse à température égale, immédiatement après les avoir essuyées, et une heure après cette opération. Le changement de poids qu'elles subissent dans cet intervalle est variable; il s'élève souvent à 5 milligrammes.

(*o*) Si l'on évalue la quantité de sulfate de baryte dont le carbonate fournit la base, d'après la composition assignée à ces deux sels par M. Berzélius (*Théorie des proport. chim.*), on trouve que le sulfate est au carbonate dans le rapport de 100 à 84,51. Cette proportion est de 100 à 85,74, lorsqu'elle résulte des analyses adoptées par Wollaston et Thomson (*Théorie des princ. chim.*). Pour faire un choix entre ces résultats, sans le compliquer par des analyses. j'ai cherché directement la quantité de sulfate de baryte qu'on obtient en précipitant par du sulfate de soude, la dissolution d'une quantité connue de carbonate de baryte, par l'acide hydrochlorique; il en est résulté que le sulfate et le carbonate de baryte, séchés au rouge, sont entre eux dans le rapport de 100 à 84. Le carbonate a été obtenu en décomposant, par

un courant d'acide carbonique, l'eau de baryte, préparée avec de l'hydrate de baryte pur et cristallisé. 100 de ce carbonate séché à l'eau bouillante ont perdu 0,88 par l'incandescence (1); 100 de ce sulfate de baryte, traité de même, ont perdu 1,225. Le sulfate de baryte qu'on obtient de la décomposition du carbonate de baryte, formé par l'analyse de l'air dans l'appareil portatif, subit, par la rougeur, une perte moyenne de 3 pour 100, ou qui varie entre 2,5 et 3,5; elle est due à l'eau et à la combustion d'une matière organique que ce sulfate entraîne dans sa précipitation; en raison de cette perte moyenne de 3 pour 100, le sulfate de baryte, séché à la température de l'eau bouillante, est au carbonate pur, séché au rouge, dans le rapport de 100 à 81,48.

(*p*) Quoiqu'il importe peu, pour chacune de mes observations, qu'on adopte le rapport de 100 à 84,51, préférablement à celui de 100 : 84, entre le sulfate et le carbonate de baryte, et qu'il en soit de même pour le choix entre les compositions très-rapprochées que différens chimistes assignent au carbonate de baryte, je vais donner les raisons qui m'ont déterminé à cet égard.

M. Berzélius (*Théorie des prop. chimiques*) a admis 22,34 d'acide carbonique dans 100 de carbonate de baryte; mais ce résultat est théorique, et l'on n'est pas parvenu à un nombre aussi élevé, par l'expérience directe dont les indications doivent être préférées dans la pratique, parce qu'elles tiennent compte des impuretés inséparables du corps qu'on décompose. La plupart des chimistes ont trouvé 22 d'acide dans ce carbonate; j'ai obtenu à très-peu près la même proportion

---

(1) Cette perte n'est pas constante : elle ne s'est élevée, dans une autre opération, qu'à 0,66; elle dépend de l'état d'agrégation du carbonate, qui ne reprend pas à l'air l'eau qu'il a perdue.

par le procédé suivant : il consiste à renfermer dans un petit ballon, pourvu d'un robinet, environ 100 grammes d'eau de baryte, qui est saturée de carbonate de baryte, et qui remplit ce vase à moitié : j'ai vissé sur ce vase un autre ballon à robinet, contenant 230 centimètres cubes d'acide carbonique, soit une quantité de ce gaz fort inférieure à celle qui pouvait saturer l'eau de baryte. Il avait été (avant sa transmission dans le ballon vide d'air) recueilli sur le mercure et desséché par du chlorure de chaux. L'eau de baryte a été fréquemment agitée pour rompre la croûte qui s'y formait. Au bout de dix jours, ou long-temps après que cette formation avait cessé, le ballon, qui avait été rempli d'acide carbonique, n'en contenait aucune trace. Le carbonate, séparé par décantation et lavé avec de l'eau saturée de carbonate, a fourni, après la dessiccation au rouge, un poids qui, comparé à celui des 230 cent. c. d'acide carbonique, d'après la densité attribuée à ce gaz par Berzélius et Dulong, indiquait que le sel contenait 21,9 pour 100 de cet acide. J'ai porté ce nombre à 22, pour me conformer au résultat qu'on a généralement trouvé. En adoptant cette proportion et le rapport de 100 : 84 entre le sulfate et le carbonate, 100 de sulfate de baryte doivent contenir :

Baryte...........	65,52 ;
Acide sulfurique...	34,48.

J'ai préféré, pour l'analyse du carbonate, le procédé précédent à celui qui consiste à évaluer le déchet que ce sel subit en se dissolvant dans un acide, parce que cette opération présente plusieurs difficultés, et en particulier celle d'évaluer la vaporisation de cet acide, dans l'ébullition qu'on fait subir à la liqueur, pour en chasser l'acide carbonique.

Les observations sur les variations de l'acide carbonique atmosphérique, publiées en forme d'extrait (*Annales de*

Chimie et de Physique, t. XXXVIII, et *Bibliothèque universelle*, t. XXXIX), avaient été calculées en admettant : 1° le rapport de 100 : 84,51 entre le sulfate et le carbonate de baryte ; 2° en supposant que le précipité qui se forme dans les ballons destinés à mes expériences est du carbonate pur ; 3° que ce sel contient 0,2234 d'acide carbonique ; mais les corrections que j'ai faites, depuis dix-huit mois, à ces déterminations, m'ont obligé à calculer, d'après les bases que j'ai définitivement adoptées, les observations antérieures, et à les représenter par des nombres qui diffèrent, il est vrai, des premiers, mais qui n'introduisent pas un changement important dans leurs quantités relatives et dans les autres résultats.

---

§ IV.

Des Quantités moyennes et extrêmes du Gaz acide carbonique atmosphérique à Chambeisy (1).

Les résultats que je présenterai ici se rapportent aux observations qui ont été faites dans les années 1827, 1828 et 1829, par le procédé décrit § III, et qui sont détaillées suivant l'ordre des dates, à la fin de ce Mémoire. Quoique je me sois occupé de ces recherches,

---

(1) L'emplacement que j'ai appelé *Chambeisy*, dans les tableaux de mes expériences, est une prairie voisine du hameau qui porte ce nom ; elle est située à trois quarts de lieue de Genève ; elle est élevée de 16 mètres au-dessus du lac, et elle en est éloignée de 250 mètres. Son élévation au-dessus de la mer est de 388 mètres ; elle est sèche, découverte, aérée, et elle repose sur un sol argileux, légèrement incliné.

chaque année, depuis 1809, je me suis borné aux résultats des trois dernières, parce que j'ai commencé seulement en 1827 à faire des observations pendant la nuit, qui est, en exceptant celles de l'hiver, une circonstance importante pour les déterminations dont il s'agit, et parce qu'elles ont acquis, à d'autres égards, plus de précision.

10000 d'air en volume contiennent 4,15 d'acide carbonique, par une moyenne entre 104 observations faites de jour et de nuit dans toutes les saisons, à quatre pieds au-dessus du sol, à Chambeisy.

La plus grande quantité de ce gaz dans le volume d'air précédent, et dans cet emplacement, s'élève à 5,74; le *minimum* est 3,15.

Je n'indique ces nombres que pour fournir des termes de comparaison aux observations multipliées que j'ai faites dans cette contrée; car on verra qu'on ne peut pas déduire de ces données la quantité précise d'acide carbonique qui se trouve dans l'air atmosphérique en général. Trois années ne peuvent pas mieux servir à déterminer les moyennes constantes pour ce gaz, que s'il s'agissait de la pluie, ou de quelques autres circonstances atmosphériques.

Influence de la pluie sur les variations de l'acide carbonique atmosphérique.

Une des causes qui influe le plus sur les variations de l'acide carbonique en différentes saisons, ou dans les mêmes saisons de différentes années, est l'humectation accidentelle du sol par les pluies qui diminuent proba-

blement ce gaz (1), soit en l'absorbant, soit en le faisant absorber par le terrain.

Pour juger de l'influence de la pluie, il faut comparer, en été ou en automne, une saison ou un mois de sécheresse, avec une saison ou un mois dans l'état pluvieux; on obtiendrait des résultats insignifians si l'on se contentait de comparer deux ou trois jours consécutifs sans pluie, avec deux ou trois jours pluvieux : la pluie n'agit que lentement sur l'air; une forte averse, après une

(1) Je ne m'occupe ici que de l'effet produit par les pluies prolongées, après leur pénétration dans le sol; car je n'ai pas fait assez d'expériences pour déterminer si l'effet qui s'opère pendant et immédiatement après la chute d'une forte averse n'est pas une augmentation d'acide carbonique, soit par le déplacement que l'eau fait de ce gaz en pénétrant dans le terrain, soit par le déplacement des couches atmosphériques supérieures. Mes observations, trop peu nombreuses à ce sujet, indiquent cette augmentation.

Un litre d'eau de pluie récente, qui ne troublait pas l'eau de chaux, m'a fourni, en été, par une heure d'ébullition, 20,5 centimètres cubes d'air, qui contenaient 13,46 centimètres cubes d'azote, 6,73 centimètres cubes d'oxigène et 0,31 centimètres cubes d'acide carbonique. Le mélange de l'eau avec le terrain augmente l'absorption de ce dernier gaz, soit parce que l'addition d'une petite quantité d'eau dans les corps poreux secs accroît leurs facultés de condenser cet acide (ainsi que je l'ai reconnu pour la magnésie silicifère spongieuse), soit parce qu'il éprouve une plus grande pression, soit enfin parce qu'il trouve des bases (telles que les carbonates) auxquelles il se combine momentanément, sous l'influence de l'eau.

saison sèche, ne paraît pas diminuer immédiatement l'acide carbonique.

Les exemples que je vais donner de l'effet des pluies offrent des anomalies ; mais elles s'expliquent souvent en considérant que la quantité d'acide carbonique d'un mois est subordonnée à celle des mois précédens.

L'action des pluies ne paraît pas pouvoir être bien appréciée en hiver et au printemps, dans le climat de Genève, parce qu'elle est modifiée par la congélation et par le dégel, qui produit une diminution d'acide, lors même qu'il ne tombe pas de pluie.

Mes observations sur ce gaz se rapportent ici à l'heure de midi, qui est celle où elles ont été les plus nombreuses ; ce moment n'a d'ailleurs aucune influence sur le résultat général.

Lorsque je n'ai pu observer à Chambeisy les quantités de pluie indiquées dans le tableau suivant, je me suis servi de celle qu'on obtient à Genève pour la *Bibliothèque universelle* ; nos résultats à cet égard ne s'accordent pas toujours, quoique les emplacemens soient à la même hauteur et à trois quarts de lieue de distance, mais les différences ne sont pas assez grandes (1) pour

(1) J'en excepte surtout le mois de novembre 1829, où l'on a évalué, pour Genève, la quantité de pluie à 31,4 lignes, tandis que j'en ai trouvé 60,7 lignes à Chambeisy. Cette grande différence porte presque uniquement sur les neiges du 24 et du 25 novembre, pour lesquelles on a compté 7,8 d'eau dans le premier emplacement, et 34,7 lignes dans le second, et elle tient à ce que la quantité d'eau a été évaluée, pour la *Bibliothèque universelle*, par le procédé ordinaire, en rédui-

changer un effet qui doit avoir lieu surtout entre des quantités de pluie qui contrastent beaucoup entre elles.

La quantité moyenne de pluie qui tombe à Genève dans le cours d'une année, s'élève à 779 millimètres, par une moyenne de 32 années. (*Bibliothèque universelle*, t. XL.)

Juin.

Pluie en juin 1828. . . . . 10 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi 4,79

Pluie en juin 1829. . . . . 77 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi 4,07

Juillet.

Pluie en juillet 1827. . . . . 9 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi 5,18

---

sant la neige au douzième de son volume. Cette neige abondante, mêlée de pluie, fondait en partie en tombant, et elle formait une couche dense et épaisse qui laissera long-temps des traces dans nos campagnes, par les arbres qu'elle a rompus et renversés. Mon évaluation a été faite par le poids de cette neige reçue dans un grand vase cylindrique, soit par la hauteur de l'eau dans ce cylindre, après la fonte de la neige. Il est à désirer qu'on renonce au procédé de réduire cette dernière au douzième de son volume, puisqu'on s'expose à une erreur très-variable, et qui peut indiquer une quantité d'eau quatre ou cinq fois moindre que sa valeur réelle. On commet d'autres fois une erreur inverse.

Pluie en juillet 1828............ 173 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 4,56

Pluie en juillet 1829............. 52 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 4,32

Août.

Pluie en août 1827............. 75 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air à midi.................................. 5,01

Pluie en août 1828............... 128 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 4,28

Pluie en août 1829.............. 116 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 3,8

Septembre.

Pluie en septembre 1827......... 30 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 5,1

Pluie en septembre 1828.......... 104 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 4,18

Pluie en septembre 1829.......... 254 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 3,57

Octobre.

Pluie en octobre 1828........... 75 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 3,94

Pluie en octobre 1829........... 113 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................. 3,75

Novembre.

Pluie en novembre 1828.......... 81 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................... 4,11

Pluie en novembre 1829.......... 138 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................... 3,79

Décembre.

Pluie en décembre 1828.......... 9 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................... 4,14

Pluie en décembre 1829.......... 34 millimètres.
Quantité moyenne d'acide carbonique dans 10000 d'air, à midi.................................... 3,72

. . . .

Le mois de juillet 1828 a été extraordinairement pluvieux, et sa quantité d'acide, quoique moindre que dans un mois de juillet très-sec; paraît cependant plus grande qu'elle n'aurait dû l'être d'après d'autres résultats; mais le mois de juin, ayant été très-sec, a influé sur l'acide du mois suivant. La forte sécheresse du mois de juillet 1827 a influé sur la quantité considérable d'acide du mois d'août suivant, qui a été pluvieux.

La proportion de cet acide se rapporte plus à l'humectation prolongée du sol par les pluies, qu'à la quantité d'eau qu'elles y versent. Un sol humide diminue plus l'acide carbonique, par l'effet d'une basse température, accompagnée de pluies faibles, mais répétées, que par l'effet momentané d'une quantité décuple d'eau répandue dans une seule averse. . . . . . .

Il conviendra de rechercher si l'on ne peut pas présumer des pluies prochaines lorsque l'acide carbonique,

après avoir augmenté par la sécheresse, diminue pendant sa continuation ; car cette diminution peut indiquer qu'elles existent dejà dans les contrées environnantes.

De l'Influence de la congélation du terrain sur l'acide carbonique atmosphérique.

Les observations suivantes, qui ont été faites à Chambeisy dans l'hiver de 1829, indiquent que la gelée continue du terrain augmente la proportion de l'acide carbonique, et elles offrent une nouvelle preuve de l'influence de la sécheresse du sol, pour augmenter cet acide.

Dans le mois de décembre (de 1828), pendant lequel il n'est presque pas tombé de pluie, mais où le sol est resté très-humide par l'effet des brouillards et d'une température qui n'excédait que peu celle de la congélation, la quantité d'acide carbonique de 10,000 parties d'air, a varié entre 3,85 et 4,25, dans dix observations de jour et de nuit.

Au commencement de janvier, le sol s'est couvert d'une légère couche de neige, et au bout de quinze jours pendant lesquels le terrain a été constamment gelé, la quantité d'acide s'est élevée à 4,57 ; sur la fin du mois, le dégel est survenu, il a duré plusieurs jours, et l'acide s'est réduit alors à 4,27. Au commencement de février, la gelée continue a recommencé ; au milieu du mois elle pénétrait dans le terrain (1) à huit pouces de pro-

(1) Une gelée courte et superficielle, ou qui ne pénètre dans le terrain qu'à un pouce de profondeur, n'agit pas sur les variations de l'acide carbonique.

fondeur, et la quantité d'acide s'est élevée alors à 4,52 ; le dégel est survenu ensuite, et l'acide carbonique s'est réduit à 3,66. La quantité de pluie ou de neige qui est tombée dans les mois de décembre, janvier et février, a été trop petite pour avoir influé sur les variations précédentes. On voit que l'élévation de la température doit contribuer à augmenter l'acide carbonique pendant l'été, en accélérant le dessèchement du sol : on voit encore que l'excès de ce gaz, dans plusieurs de mes résultats pour cette saison, peut être accidentel, et qu'on trouvera probablement plus d'acide carbonique dans les hivers des contrées où le terrain est constamment gelé, que dans les hivers humides des climats tempérés.

Gaz acide carbonique de l'air atmosphérique du lac Léman et de l'air de Chambeisy.

L'air du lac a été pris à quatre pieds au-dessus de sa surface, à trois quarts de lieue de son extrémité méridionale, et dans le milieu de sa largeur, qui, dans cet emplacement, voisin de Chambeisy, à environ une demi-lieue. Ce lac est élevé de 372,4 mètres au-dessus de la mer. (*Mesure de M. Roger, Bibliot. univers.*, vol. 38, pag. 52.)

Numéros et dates des observations.	Gaz acide carbonique, dans 10000 d'air, à Chambeisy.	*Idem*, sur le lac Léman.
N°s 17 et 18. — 29 décembre 1826, à midi...............	4,21	3,85
25 et 26. — 22 mai 1827, à midi...	5,40	5,02
29 et 31. — 2 juillet, même année, à midi...............	5,23	5,78
37 et 38. — 9 août, même année, à midi...............	5,21	5 42
44 et 45. — 28 septembre, même année, à midi.........	4,95	4,74
50 et 51. — 19 janvier 1828, à midi.	4,91	4,46
63 et 64. — 7 juillet, même année, à midi...............	4,81	4,41
71 et 72. — 12 août, même année, à midi...............	4,08	3,92
74 et 75. — 26 août, même année, à midi...............	4,22	4,10
85 et 86. — 26 septembre, même année, à midi........	4,14	3,20
88 et 89. — 26 septembre, à 8 heures ½ du soir.........	4,93	4,30
122 et 123. — 5 février 1829, à midi.	4,45	4,76
130 et 131. — 7 mars, même année, à midi...............	4,63	4,65
138 et 139. — 18 avril, même année, à midi...............	4,29	4,22
161 et 162. — 7 juillet, même année, à 11 h. ½ du soir......	5,34	5,1
163 et 164. — 8 juillet, même année, à midi...............	4,35	4,08
197 et 198. — 13 octobre, même année, à midi.........	3,54	3,42
199 et 200. — 13 octob., même année, à 11 heures du soir....	4,16	3,68
Moyennes.......	4,60	4,39

Il résulte des observations précédentes, 1° que l'air, sur le lac, contient en général moins d'acide carbonique que l'air sur le terrain; 2° que ces deux airs éprouvent en moyenne, à peu près les mêmes variations à l'égard de la saison, et à celui des effets opposés de la nuit et du jour.

On voit que l'influence des pluies, pour diminuer l'acide carbonique sur le terrain, est confirmée par celle du lac dans un temps sec.

On ne sera pas surpris que la différence moyenne de 100 à 95, entre les quantités d'acide de cette station, et de celle de Chambeisy, soit peu considérable, puisque la distance de ces deux emplacemens (qui sont en vue l'un de l'autre, et presqu'à la même hauteur) n'est pas d'une demi-lieue : on doit s'attendre encore à trouver des anomalies; elles peuvent souvent dépendre de l'erreur des observations; car la différence moyenne des résultats est comprise dans l'inégalité des produits que peut présenter une même espèce d'air, lorsqu'on se borne à deux expériences.

La différence générale qui se trouve entre l'atmosphère du lac et celle de ces rives, est d'accord avec une expérience (1) que M. Vogel a faite sur la mer Baltique; il a jugé à l'œil que le carbonate de baryte qui s'est formé dans un ballon, était beaucoup moins abondant avec l'air pris à une lieue en mer, qu'avec celui du rivage; mais ce résultat n'est accompagné d'aucun détail et d'aucune pesée qui en montrent l'exactitude; il sera sans doute constaté par des observations précises, qui

(1) *Journal de Pharmacie*, t. VII, p. 461.

auront un grand intérêt lorsqu'elles seront faites de jour et de nuit, en pleine mer.

Il est sans doute superflu d'ajouter qu'on ne doit pas inférer des résultats à peu près semblables qu'offrent les moyennes des variations de l'acide carbonique sur le lac et à Chambeisy, qu'il en soit de même à un plus grand éloignement des rivages : on remarquera que la seule opération (nos 198 et 200) qui ait été faite dans un air parfaitement calme, indique, entre le jour et la nuit, une variation moindre sur le lac que sur le terrain, et que les autres résultats ont été obtenus dans un air dont l'agitation, quoique faible, a pu produire le mélange de l'atmosphère du lac avec celle des terres environnantes. Les expériences que j'ai rapportées ici sont surtout importantes, parce qu'elles montrent que les variations antérieures, et les suivantes, ne se bornent pas à celles qui ont lieu à une grande proximité de la terre végétale, soit à une distance de quatre ou cinq pieds.

Gaz acide carbonique de l'air de Genève et de l'air de Chambeisy.

L'air de Genève a été pris dans une grande cour, rue de la Cité, à 19 mètres au-dessus du lac. L'air de Chambeisy a été recueilli en rase campagne, à très-peu près à la hauteur précédente, et à 1,3 mètre au-dessus du sol, ainsi que dans les autres observations.

Numéros et dates des observations.	Gaz acide carbonique, dans 10000 d'air à Chambeisy.	*Idem*, à Genève.
Nos 21 et 22. — 12 février 1827, à midi.	5,58	4,55
25 et 27. — 22 mai, même année, à midi.	5,40	5,69
29 et 30. — 2 juillet, même année, à midi.	5,23	5,65
52 et 53. — 26 mai 1728, à midi.	4,71	5,28
69 et 70. — 9 août, même année, à midi.	4,53	4,76
120 et 121. — 28 janvier 1829, à midi.	4,26	4,27
124 et 125. — 19 février, même année, à midi.	4,62	4,82
127 et 128. — 26 février, même année, à midi.	4,65	5
136 et 137. — 10 avril, même année, à midi.	3,90	4,45
169 et 170. — 25 juillet, même année, à midi.	4,44	4,93
171 et 172. — 25 juillet, même année, à minuit.	4,07	3,85
182 et 183. — 4 septemb., même année, à 11 heures du soir.	4,41	4,39
184 et 185. — 5 septemb., même année, à midi.	3,82	4,20
193 et 194. — 1er oct., même année, 11 h. du soir.	4,14	4,23
195 et 196. — 2 oct., même année, à midi.	3,67	4,05
Moyennes.	4,37	4,68

Ces expériences montrent, 1° que la quantité d'acide carbonique atmosphérique est plus grande, *pendant le jour*, à la ville qu'à la campagne ; 2° que les variations de cet acide, relativement aux saisons, sont analogues

dans les deux stations ; 3° que l'acide carbonique augmente plus (1), par l'influence de la nuit, à la campagne qu'à la ville.

Du Gaz acide carbonique atmosphérique sur les montagnes.

J'expose ici les résultats que j'ai obtenus à quatre pieds au-dessus du sol, sur les montagnes calcaires du Jura et de Salève, qui sont environ à trois lieues de Chambeisy, où l'on a fait des observations correspondantes. Ces montagnes bordent deux côtés de la plaine où Chambeisy est situé. Le résultat obtenu simultanément au pied même de la montagne, a été à peu près le même qu'à Chambeisy.

(1) Le 25 juillet 1829, par une exception très-rare en été, l'acide carbonique diurne a diminué dans un temps calme, pendant la nuit, à Chambeisy ; la diminution s'est opérée simultanément à la ville, et elle y a été plus grande parce que, suivant la règle, l'émanation nocturne de ce gaz était plus abondante à la campagne. Ce résultat été obtenu avec un ciel clair, un air sec et chaud, la terre sèche et une nuit sans rosée ; mais, une heure après l'introduction de l'air dans le ballon, le ciel s'est couvert de nuages, qui ont versé quelques gouttes de pluie.

Noms des montagnes et époques des observations.	Élévation de la montagne sur le lac Léman, en mètres.	Acide carbonique en volume, dans 10000 d'air, sur la montagne.	Acide carboniq en volume, dans 10000 d'a de la plaine.
N° 34. Sommet de la Dôle, 20 juillet 1827, à midi.	1267	4,61	4,74. Chambe à midi.
N° 39. Grand Salève-sur-Crevin, 28 août 1827, à midi.	877	5,57	4,82. Chambe à midi.
N° 40. Hermitage (petit Salève), 28 août 1827, trois heures après midi.	331	5,44	4,82. Chambe à midi.
N° 60. Sommet de la Dôle, 28 juin 1828, à midi.	1267	4,91	4,46. Chambe à midi.
N° 61. Vasserode-sous-la-Dôle, 28 juin 1828, trois heures après midi.	908	4,83	4,46. Chambe à midi.
N° 147. Grand-Salève-sur-Grange-Tournier, 25 mai 1829, à midi.	945	4,13	3,67. Colong pied (Salève, à midi. 3,59. Chambei
N° 165. Col de la Faucille, sur le Jura, 14 juillet 1829, 11 h. du soir.	963	4,43	4,14. Chambe à 11 h. du s
N° 167. Col de la Faucille, 15 juillet, à midi.	963	4,54	4,15. Chambei à midi.

Suite du tableau.

N° 174. Col de la Faucille, 7 août, à 11 h. du soir.	963	3,69	3,87. Chambeisy, à 11 h. du soir.
N° 176. Col de la Faucille, 8 août, à midi.	963	3,60	3,22. Chambeisy, à midi.
N° 189. Col de la Faucille, 29 septembre, à 11 h. du soir.	963	4,22	3,55. Chambeisy, à 11 h. du soir.
N° 190. Col de la Faucille, 30 septembre, à midi.	963	3,95	3,15. Chambeisy, à midi.

On voit, d'après ces résultats, que la quantité d'acide carbonique atmosphérique est plus grande sur les montagnes que dans la plaine. Cette différence peut être expliquée en considérant, 1° que la décomposition de cet acide s'opère principalement dans les couches inférieures où la végétation est plus abondante; 2° que ce gaz doit être plus absorbé par le terrain des plaines, où les eaux pluviales ont un moins prompt écoulement.

La première observation (qui offre seule une exception aux résultats obtenus pendant le jour) a eu lieu par une sécheresse très-prolongée, et par un vent violent.

La plus grande différence entre l'air de la plaine et celui de la montagne, se rapporte à la dernière observation ; elle a été faite dans un temps extraordinaire par l'abondance des pluies.

L'air de la montagne présente un autre résultat remarquable ; c'est que la quantité diurne d'acide carbonique n'y est que peu ou point augmentée par l'influence de la nuit.

L'atmosphère des lieux élevés paraît participer en général à la variation qui tient à la saison ou à l'humectation du sol dans la plaine ; mais tous ces résultats doivent être subordonnés au degré d'élévation et à l'étendue souvent inconnue de l'humectation.

Influence du vent sur l'acide carbonique atmosphérique, pendant le jour.

Pour trouver l'influence dont il s'agit ici, j'ai comparé les quantités diurnes de ce gaz à Chambeisy, dans un air calme, et dans un air violemment agité. Cette comparaison n'a été faite que lorsque l'intervalle qui séparait ces deux circonstances n'excédait pas treize jours : s'il eût été moindre, mes observations auraient été trop peu nombreuses ; s'il eût été plus grand, les résultats auraient été trop influencés par la différence de la saison.

Variations de l'acide carbonique par l'effet du vent, pendant le jour, à Chambeisy.

Acide carbonique en volume, dans 10000 d'air calme ou faiblement agité, à midi.		Acide carbonique en volume, dans 10000 d'air, par un vent fort, à midi.	
N° 56. — 13 juin 1828.	4,75	N° 58. — 26 juin 1828.	5,09
92. — 14 octobre...	3,81	95. — 15 octobre. .	3,82
110. — 5 décembre.	4,06	109. — 2 décembre.	4,29
11. — 27 décembre.	4,13	118. — 31 décembre.	4,18
149. — 25 mai 1829.	3,59	151. — 31 mai 1829.	3,62
156. — 17 juin......	3,80	152. — 7 juin.....	4,04
160. — 30 juin.....	4,39	158. — 29 juin.....	4,41
175. — 8 août.....	3,22	177. — 19 août.....	3,44
181. — 31 août.....	4,30	177. — 19 août.....	3,44
184. — 5 septemb..	3,82	186. — 15 septemb..	3,95
188. — 19 septemb..	3,37	186. — 15 septemb..	3,95
197. — 13 octobre..	3,54	201. — 26 octobre..	3,76
205. — 2 novembre.	3,35	201. — 26 octobre..	3,76
205. — 2 novembre.	3,35	203. — 29 octobre..	4,04
209. — 25 novembre.	3,43	207. — 17 novemb..	3,40
219. — 24 décembre.	3,36	221. — 26 décembre.	4,22
222. — 30 décembre.	3,66	221. — 26 décembre.	4,22
Moyenne....	3,76	Moyenne....	3,98

Ces résultats indiquent que la quantité diurne de l'acide carbonique dans la plaine en rase campagne, est augmentée ordinairement par l'effet du vent; mais que cette augmentation est trop petite pour qu'elle puisse être appréciée autrement que par un terme moyen entre plusieurs observations. Cet effet est d'ailleurs vraisemblable, parce qu'il doit résulter du mélange des couches inférieures avec les supérieures, qui contiennent, en géné-

ral, pendant le jour, une plus grande proportion de ce gaz.

Les anomalies doivent être surtout fréquentes dans ce genre de variation. L'augmentation diurne de l'acide carbonique par le vent est probable d'après la considération précédente, en la bornant aux couches supérieures, et à l'uniformité des inférieures; mais si on a égard aux influences accidentelles latérales, si la station de l'observateur est sèche tandis que la contrée voisine est inondée par les pluies, l'action du vent doit être souvent modifiée.

Le mélange des airs qui sont à la même hauteur s'opère plus promptement que celui des couches supérieures avec les inférieures, parce que l'air libre se meut le plus souvent à peu près horizontalement, ainsi qu'on le voit par la direction des nuages; voilà pourquoi une variation aussi prompte que l'est celle de l'acide carbonique entre la nuit et le jour, n'est que peu ou point sensible sur les montagnes, tandis qu'elle est considérable au milieu du lac, quoique la distance qui sépare cet emplacement du terrain qui exhale ce gaz, soit plus grande que celle du sommet de la montagne à la plaine. Par la même raison, cette variation est nulle ou peu marquée à Genève; l'élévation des maisons y intercepte la circulation latérale de l'air de la campagne.

Différentes quantités de gaz acide carbonique contenues dans l'air pendant le jour et pendant la nuit.

Ingenhousz, qui a découvert, par des expériences en vases clos, que les plantes vertes forment de l'acide car-

onique à l'obscurité, s'attendait à trouver dans l'air bre une plus grande proportion de ce gaz pendant la uit que pendant le jour; mais il n'y aperçut aucune ifférence (1), quoiqu'il fît ses recherches dans les irconstances les plus propres à la faire observer. Les ésultats que j'ai obtenus à ce sujet sont exposés dans tableau suivant : les exceptions y sont distinguées par ne étoile * ; lorsque je n'y ai pas fait mention de la présence du vent, l'air était calme ou faiblement agité.

Variations du gaz acide carbonique atmosphérique, par l'effet du jour et de la nuit, à Chambeisy.

Numéros et dates des observations.	Gaz acide carbonique en volume, dans 10,000 d'air, à midi.	Gaz acide carbonique en volume, dans 10,000 d'air, pendant la nuit.
Nos 25 et 28.—22 mai 1827.	5,4	5,72, à onze heures du soir.
42 et 43.— 3 septembre.	5,25	5,62.
47 et 48.— 6 novembre.	4,06	4,54.
54 et 55.—31 mai 1828.	4,50	482.
56 et 57.—13 juin	4,75	5,40.
58 et 59.—26 juin	5,09,* vent très-fort.	485, vent très-fort.
67 et 68— 1er août	4,09	5,69.
74 et 77.—26 août	4,22	4,76, huit heures du du soir.
74 et 78.—26 août	4,22	4,69, minuit.
74 et 79.—26 et 27 août	4,22	5,74, trois heures et ¾ du matin.
82 et 84.—14 septemb.	4,22	4,91, onze heures du soir.
85 et 88.—26 septemb.	4,14	4,93, huit heures ½ du soir.
85 et 91.—26 septemb.	4,14	4,98, onze heures ½ du soir.
85 et 91.—26 et 27 sept.	4,14	5,09, quatre heures du matin.

(1) *Expériences sur les végétaux*, vol. II, p. 64.

Suite du tableau des variations du gaz acide carbonique atmosphérique, etc.

Numéros et dates des observations.	Gaz acide carbonique, en volume, dans 10,000 d'air, à midi.	Gaz acide carbonique en volume, dans 10,000 d'air, pendant la nuit.
Nos 93 et 94.—14 oct. 1828.	3,81,* vent très-fort.	3,58,* onze h. du soir, vent très-fort.
96 et 97.—22 octobre. .	4,20·	4,49, onze heures du soir.
103 et 105.—14 novemb.	4,16·	4,51.
106 et 107.—21 nov· · · ·	3,91·	4,30.
111 et 112.— 5 décemb·	4,06. *·	3,92. *
114 et 115.—22 décemb·	4,18.*·	4,25. *
116 et 117.—27 décemb·	4,13.*·	4,09. *
126 *bis*. — 19 fév. 1829·	3,66.*·	3,70. *
132 et 133.—12 mars· · ·	4,25·	4,80.
138 et 140.—18 avril· · ·	4,29.*·	3,90,* vent médiocre.
144 et 146.—10 mai· · · ·	3,54·	4,63.
154 et 153.—12 et 11 juin.	3,72·	4,41, pluie.
154 et 155.—12 juin· · · ·	3,72·	4,25.
156 et 157.—17 juin· · · ·	3,80·	4,30, vent médiocre, 11 h. du soir.
160 et 159.—30 et 29 juin	4,39, pluie· · · · · ·	4,67, vent médiocre, pluie.
163 et 161.—8 et 7 juillet	4,35·	5,35.
168 et 166.—15 et 14 juil.	4,15.*·	4,14. *
169 et 171.—25 juillet· ·	4,44.*· · 1	4,07. *
175 et 173.— 8 et 7 août.	3,22·	3,87.
177 et 178.—19 août· · · ·	3,44·	3,94, vent fort.
179 et 180.—22 août· · ·	3,85·	4,32.
184 et 182.—5 et 4 sept. .	3,82·	4,41.
186 et 187.—15 septemb.	3,95,* vent très-fort.	3,21. *
192 et 190.—30 et 29 sept.	3,15·	3,55.
195 et 193.— 2 et 1er octb.	3,67·	4,14.
197 et 199.—13 octobre.	3,54·	4,16.
201 et 202.—26 octobre.	3,76, * vent fort· ·	3,77. *
203 et 204.— 29 octobre.	4,04, * vent fort· · ·	3,29, vent fort.
205 et 206.— 2 novemb.	3,35. *·	3,38. *
207 et 208.—17 novemb.	3,40, vent très-fort·	3,63, vent très-fort.
209 et 210.—25 novemb.	3,43. *·	3,40. *
211 et 212.— 3 décemb.	3,53·	3,70.
213 et 214.— 7 décemb.	3,50·	3,73.
215 et 216.—15 décemb.	3,74. *·	3,75. *
217 et 218.—18 décemb.	4,04. *·	3,96. *
219 et 220.—24 décemb.	3,36·	3,77.
222 et 223.—30 décemb.	3,66·	4,02.
224 et 225— 3 janv. 1830.	3,71. *·	3,76. *
Moyennes· · · · · ·	3,98·	4,32.

D'après ces observations, l'air contient en général, dans la plaine en rase campagne, plus d'acide carbonique pendant la nuit que pendant le jour. Cette variation s'affaiblit beaucoup en hiver; elle y disparaît souvent, et elle s'y trouve rarement indépendante des erreurs du procédé; mais quelques résultats montrent qu'elle s'opère dans cette saison, même lorsque la terre est couverte d'une épaisse couche de neige, et que la température est à plusieurs degrés au-dessous de la congélation.

La plupart de mes expériences, pendant la nuit, ont été faites à onze heures; mais la variation dont il s'agit est déjà très-prononcée en été à huit heures du soir. Le *maximum* de la quantité d'acide, dans vingt-quatre heures, a lieu sur la fin de la nuit, et le *minimum*, dans le milieu du jour. La plus grande augmentation nocturne de ce gaz s'est élevée au tiers de sa quantité diurne.

Les changemens les plus considérables ou les plus prompts s'opèrent entre la fin de la nuit et les premières heures du jour, et entre quatre heures et huit heures du soir; ceux qui sont compris entre neuf heures du matin et trois heures après midi, peuvent se confondre avec les erreurs de l'expérience.

L'obscurcissement du soleil par les nuages n'empêche pas que l'augmentation nocturne de l'acide carbonique ne puisse être observée; elle a eu lieu pendant des pluies légères et perpétuelles, et lorsque la terre est gorgée d'eau après des pluies prolongées; l'augmentation est seulement moins grande dans ces circonstances.

Quoique cette variation s'opère sans qu'il y ait de rosée, les plus grands accroissemens de l'acide carbonique

ont été observés lorsqu'elle était très-abondante, et que la chaleur du jour contrastait beaucoup avec la fraîcheur de la nuit.

Une vive agitation dans l'air diminue ou fait disparaître entièrement la variation dont il s'agit; voyez les numéros 58 et 59, 93 et 94, 138 et 140, 186 et 187, 201 et 202, 203 et 204. Cet effet, qui peut dépendre en partie du mélange des couches supérieures avec les inférieures, indique qu'elle n'existe pas à une très-grande élévation.

La différence générale entre les quantités d'acide du jour et de la nuit, s'explique facilement par la végétation qui ne décompose qu'à la lumière ce gaz que mille agens divers, et surtout la terre végétale, forment continuellement : on conçoit comment cette variation peut s'affaiblir ou disparaître par le vent et pendant l'hiver; mais elle a été soumise (le 14 et le 25 juillet de l'année 1829, numéros 166 et 171) à des exceptions qui ne tenaient ni à la saison, ni à l'agitation de l'air; elles étaient l'effet d'une cause générale, car elles ont eu lieu simultanément dans des emplacemens éloignés les uns des autres. La sécheresse de l'air qui, dans l'un de ces cas, a été plus grande pendant la nuit que pendant le jour, paraît être une circonstance ordinaire de ces irrégularités, et elle suffit pour affaiblir la force végétative, et par conséquent la variation dont il s'agit, mais non pas pour la faire disparaître entièrement. Comme on voit, dans ces exceptions, que non-seulement l'acide carbonique n'augmente pas pendant la nuit, mais qu'il y diminue, nous devons admettre qu'une action indépendante de la végétation contribue à détruire ce gaz; nous

y sommes conduits encore en considérant que sa proportion est souvent moindre en hiver, et que la variation diurne se fait apercevoir quelquefois dans cette saison, lorsque la végétation n'a point d'activité. Nous allons rechercher quel est cet agent, et s'il ne se trouve pas dans l'électricité qui décompose l'acide carbonique, et qui se manifeste principalement par un temps sec.

Dans la nuit du 2 novembre 1829, pendant laquelle l'augmentation de l'acide carbonique n'avait pas lieu par un temps calme, on ne pouvait pas placer en plein air le ballon sur la tresse de paille qui le soutenait, sans qu'elle en fît jaillir une vive lumière; il en était de même lorsqu'on le touchait avec la main. Cet effet, qui ne s'était pas encore produit, même dans un air plus sec que celui dont je m'occupe, m'engagea à rechercher l'électricité atmosphérique avec l'électromètre de mon père. (*Voyage dans les Alpes*, § 791.) Les boules de cet instrument divergèrent de deux lignes, à une hauteur de cinq pieds : cet écartement qui, d'après l'emplacement et l'heure de l'observation, indiquait une forte électricité, est éloigné de montrer l'influence de ce fluide dans mes recherches; mais si l'on compare la marche connue et générale de l'électricité atmosphérique avec les variations de l'acide carbonique, il est difficile de ne pas être frappé de la coïncidence de ces deux fonctions, et de ne pas admettre que la quantité de ce gaz en rase campagne est en raison inverse de cette électricité, en exceptant les cas où la diminution de l'acide est due évidemment à son absorption par l'eau. Pour faire ce rapprochement, il suffit de citer les observations suivantes qui se rapportent à un ciel serein :

1°. L'électricité atmosphérique est plus forte pendant le jour que pendant la nuit (1) ;

2°. L'électricité est plus forte en hiver qu'en été (2) ;

3°. Il est beaucoup plus rare de trouver de l'électricité dans les nuits d'été que dans les nuits d'hiver (3) ;

4°. L'électricité est moins forte sur les montagnes que dans la plaine (4) ;

5°. Les vents violens diminuent ordinairement l'intensité de l'électricité atmosphérique (5).

Les trois premiers résultats qui tiennent à la saison, à la nuit et au jour, peuvent être attribués en partie à la vapeur aqueuse qui, étant abondante pendant l'été et pendant la nuit, détruit l'isolement de l'électromètre, et y rend l'électricité moins sensible, quoiqu'elle n'ait peut-être pas varié ; mais il convient de s'en rapporter aux indications de cet instrument, en considérant que, dans nos laboratoires, l'acide carbonique est décomposé (6) seulement par scintillation, et que la sécheresse

---

(1) Le Monnier, Mémoires de l'Académie, année 1752. — Beccaria, *Elettricita terrestre atmospherica*, § 1087. — De Saussure, Voyages dans les Alpes, § 803.

(2) De Saussure, Voyages, *ibid.*

(3) Beccaria, § 1090.

(4) De Saussure, Voyages, § 2055.

(5) Beccaria, § 1124. — De Saussure, Voyages, § 801.

(6) Les résultats de cette décomposition sont, comme on le sait, l'oxigène et l'oxide de carbone. Je dirai, à cette occasion, que, en faisant détoner, d'une part, l'hydrogène avec l'oxigène pur en excès, et, d'autre part, l'hydrogène

de l'air contribue éminemment à augmenter cet effet. La scintillation de l'air atmosphérique est insensible; mais les molécules imperceptibles qui y sont suspendues ne doivent-elles pas produire, par leur collision, des effets électriques et lumineux qui sont proportionnés à leur volume, et qui sont évidens dans un air sec, par le frottement de tant d'autres corps?

Il résulte, des considérations précédentes, que les influences de la végétation, de la température et de l'humidité du sol, sont insuffisantes pour rendre raison de quelques-unes des variations de l'acide carbonique en rase campagne, et qu'elles s'expliquent d'une manière satisfaisante, en ajoutant à ces influences celles qu'il doit éprouver par l'électricité atmosphérique.

On n'a pas encore observé que l'acide carbonique agisse sur l'économie animale par des variations aussi restreintes que les précédentes, et l'on pourrait croire

---

avec l'oxigène et l'air, privé d'acide carbonique, on trouve, par la différence des produits de ces deux opérations (car la combustion de l'hydrogène inodore et réputé pur, fournit de l'acide carbonique); on trouve, dis-je, que 2000 parties d'air, privé d'acide, fournissent en moyenne, par la combustion, près d'une partie, ou 0,94 p. d'acide carbonique. Ce résultat, qui indique l'existence des gaz inflammables carbonés dans l'air, y rend l'existence de l'oxide de carbone plus probable qu'elle ne l'était auparavant. Les opérations dont il s'agit ont été multipliées et faites avec soin sur une grande échelle; mais elles exigent de longues manipulations et trop de détails pour que je les décrive ici. L'eudiométrie atmosphérique ne peut être utile qu'en la fondant sur des observations minutieuses, et elle est encore une science à créer.

qu'elles ne méritent pas, à d'autres égards, de fixer notre attention ; mais si l'on considère qu'elles fournissent à la météorologie une nouvelle source d'observations, et qu'elles font connaître la progression du mélange des couches atmosphériques ; si l'on admet que cet acide, malgré sa petite proportion dans l'air, est un des principaux alimens des végétaux, et que sa disparition plus ou moins grande pendant le jour peut être subordonnée en partie à leur nutrition ; si l'on trouve que les proportions de l'acide carbonique se rapportent à la nature du terrain, à son degré d'humidité, et par conséquent à la salubrité du climat ; si l'on reconnaît enfin que ces observations sont, quant à présent, les seules qui signalent de la variété dans la composition de l'atmosphère considérée dans l'état sec, et que cette variété elle-même présente en général de la régularité, on leur accordera une importance qu'elles étaient loin d'annoncer.

RÉSUMÉ.

Les variations que j'ai observées dans l'acide carbonique atmosphérique en rase campagne sont dues à deux causes principales :

1°. Aux changemens qu'éprouve le sol, soit par son humectation qui soustrait ce gaz, soit par la sécheresse qui le développe ;

2°. Aux influences opposées de la nuit et du jour, ou de l'obscurité qui augmente, et de la lumière qui diminue la proportion de cet acide.

Les couches atmosphériques supérieures contiennent plus d'acide carbonique que les inférieures.

La variation de ce gaz, par l'effet opposé du jour et

de la nuit, n'est que peu ou point sensible dans les couches supérieures; elles paraissent participer plus fortement à la variation moins brusque qui s'opère par l'humectation générale du sol dans les couches inférieures.

La variation relative au jour et à la nuit est peu prononcée dans les rues de Genève; mais elle est considérable sur le lac adjacent, qui n'offre aucun obstacle à la circulation latérale de l'air de la campagne.

Un vent violent augmente ordinairement pendant le jour l'acide carbonique dans les couches atmosphériques inférieures, et il y détruit, en tout ou en partie, l'augmentation que ce gaz éprouve, dans un temps calme, par l'influence de la nuit.

SUR *le Poids atomique du Titane*.

PAR Mr HENRI ROSE.

LORSQUE, il y a déjà long-temps, je déduisis le poids atomique du titane, de la composition du sulfure de titane, je n'avais aucun moyen de reconnaître si le sulfure dont je me servais était absolument exempt d'acide titanique à l'état de mélange. Il est vrai que l'éclat métallique parfait de ce composé m'avait déterminé à compter sur le poids atomique du titane que j'en avais déduit; mais cependant j'avais fait la remarque qu'il était possible que le sulfure de titane contînt de l'acide titanique, et que, moins il en contiendrait, plus grande serait sa perte de poids par la calcination : c'est par ce motif que

je n'avais pas pris la moyenne des résultats que m'avait fournis l'analyse du sulfure de titane, et que j'avais regardé comme plus exact celui qui indiquait une plus grande quantité d'oxigène dans l'acide titanique.

Plus tard, je me convainquis cependant que le sulfure de titane, quoique avec un éclat parfaitement métallique, pouvait se trouver mêlé à une quantité notable d'acide titanique. Je fis passer du chlore sec sur un sulfure de cette nature, et j'obtins un composé solide, très-volatil, de couleur jaune, de chlorure de soufre et de chlorure de titane, qui se liquéfia à une douce chaleur; mais il était resté de l'acide titanique. Or, comme dans cette expérience on avait eu soin d'exclure tout accès à l'air, l'acide titanique n'avait pu se former, et il devait nécessairement préexister dans le sulfure.

En décomposant par l'eau le produit obtenu, il eût été possible d'en déduire la quantité d'oxigène contenu dans l'acide titanique; mais les résultats n'étant pas d'accord, j'ai eu recours au chlorure de titane, qui m'en a donné de très-satisfaisans.

Le chlorure de titane que j'ai employé avait été obtenu en traitant un mélange d'acide titanique et de charbon par le chlore; et, au moyen de rectifications faites avec soin, je l'avais débarrassé du chlore qu'il pouvait contenir mélangé ou dissous. Ces rectifications avaient été faites les unes sur le mercure, les autres sur le potassium qui n'attaque pas le chlorure de titane à la température de son ébullition. Le chlorure qui m'a servi avait été distillé quatre à cinq fois; il était clair comme de l'eau, et ne laissait pas apercevoir la moindre trace de chlore en se décomposant dans l'eau.

Une quantité connue de chlorure de titane, qui avait été pesée dans une petite ampoule de verre, a été mêlée avec de l'eau en brisant l'ampoule sous ce liquide. L'action a été très-vive, et, en raison de l'élévation de température, la dissolution est devenue un peu laiteuse, ce qui n'arrive pas lorsque le chlorure est exposé dans un appareil à de l'air humide, dont il absorbe peu à peu l'humidité; on obtient une dissolution transparente, parce qu'il n'y a pas élévation de température. Quelque temps après, la dissolution laiteuse a été étendue d'une nouvelle quantité d'eau, et l'acide titanique précipité par l'ammoniaque, dont il faut éviter avec soin un trop grand excès. Avant de filtrer, on a exposé le tout à une douce température pour volatiliser l'ammoniaque libre.

Le liquide séparé de l'acide titanique a été mêlé avec de l'acide nitrique, et ensuite avec une dissolution d'argent pour déterminer la quantité de chlore. Cette manière de procéder est préférable à celle dans laquelle on précipiterait d'abord le chlore par l'oxide d'argent, et ensuite l'acide titanique, lors même que la dissolution du chlorure de titane serait parfaitement transparente; car il pourrait facilement se précipiter du titanate d'argent avec le chlorure d'argent.

Voici le résultat de cinq expériences :

Ordre des expériences.	Quantité de chlorure employée.	Acide titanique obtenu.	Chlorure d'argent obtenu.
I.	0,885 gr.	0,379 gr.	2,661 gr.
II.	2,6365	1,120	7,954
III.	1,7157	0,732	5,172
IV.	3,0455	1,322	9,198
V.	2,4403	1,056	7,372

Si l'on calcule d'après cela le chlore que contient le chlorure de titane, on obtient pour cent les proportions suivantes : 74,18 ; 74,43 ; 74,37 ; 74,51 ; 74,53.

En négligeant le résultat de la première expérience, parce qu'on avait pris une trop petite quantité de matière, et prenant la moyenne des quatre autres, on a les nombres suivans pour la composition du chlorure de titane :

Chlore.....	74,46 ;
Titane.....	25,54.
	100,00.

Mais, comme 74,46 de chlore correspondent à 16,82 d'oxigène, l'acide titanique doit contenir 39,71 pour 100 d'oxigène.

On obtient des résultats moins concordans, en calculant la quantité d'oxigène de l'acide titanique par l'augmentation de poids que l'on trouve, en réunissant le poids du chlore à celui de l'acide titanique obtenu dans les cinq expériences précédentes. On obtient ainsi les résultats suivans :

42,82 ; 42,48 ; 42,66 ; 43,41 ; 43,27.

En prenant la moyenne des trois premiers qui s'accordent le mieux, on a 40,12 pour cent d'oxigène dans l'acide titanique ; quantité qui serait augmentée de 1,23 si l'on prenait la moyenne des cinq expériences. Mais, comme l'acide titanique, après avoir été calciné, ne peut être pesé avec beaucoup d'exactitude, et qu'il attire l'humidité au bout de quelque temps, il vaut incontestablement mieux prendre pour base du calcul du poids atomique du titane, les nombres ci-dessus qui ont été

obtenus d'après les poids atomiques du chlore et de l'oxigène.

Dumas a cherché, il y a quelque temps, à déterminer la densité de la vapeur du chlorure de titane (1); il l'a trouvée de 6,836, celle de l'air étant prise pour unité. Si l'on en déduit la composition du chlorure de titane et de l'acide titanique, on obtiendra les résultats suivans:

Chlorure de titane...	chlore....	71,461.
	titane.....	23,539.
Acide titanique......	oxigène...	36,130.
	titane.....	63,870.

D'après ces données, le poids atomique du titane serait 353,554, tandis que, par mes expériences, il est 303,686. Je n'ai pu découvrir d'où venait la différence de mes expériences à celles de Dumas; mais je chercherai à déterminer le poids atomique du titane par plusieurs autres analyses de composés de titane que j'ai aussi formés, et dont je vais m'occuper.

(*Annalen der Physik*. xv. 145.)

(1) *Annales de Chimie*, t. xxxiii, p. 388.

Analyse *expérimentale et théorique des phénomènes physiologiques produits par l'électricité sur la grenouille ; avec un appendice sur la nature du tétanos et de la paralysie, et sur les moyens de traiter ces deux maladies par l'électricité.*

Par M. Léopold Nobili de Reggio.

(1er novembre 1829.) — Traduit de l'italien.

Il y a déjà plus de trente années que l'on tourmente les grenouilles avec l'électricité, et les phénomènes qu'elles offrent continuent encore à exciter l'étonnement d'un observateur attentif. Il y a dans ces phénomènes plusieurs choses remarquables ; mais il semble que les physiciens ne se soient arrêtés longuement que sur une seule, les secousses que l'animal éprouve soit quand on ferme, soit quand on ouvre le circuit. Ce fait, dont la connaissance remonte aux premiers temps du galvanisme, a plusieurs fois exercé leur sagacité ; mais aucun ne l'a étudié avec autant de soin et de finesse que M. Marianini. Ce physicien distingué a, en dernier lieu, ajouté à la première observation du fait, certains résultats qui méritent une attention particulière, et intéressent également la physique et la physiologie.

A l'occasion de mon travail sur la sensibilité relative de la grenouille et de mon multiplicateur à deux aiguilles (1),

---

(1) *Bibl. univ.*, t. XXXVII, p. 10. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVIII, p. 2[illegible]5

j'eus lieu d'observer maintes et maintes fois les circonstances singulières qui accompagnent les contractions de l'animal; et, frappé des anomalies nombreuses que l'on rencontre dans ce genre d'observations, j'entrepris dès-lors une série d'expériences pour chercher à en découvrir la clef. Ce travail resta suspendu par différens motifs qu'il serait inutile d'indiquer, et dans l'intervalle parut l'intéressant Mémoire de M. Marianini (1). J'étais déjà familiarisé avec ce sujet. Cependant les résultats de ce physicien me frappèrent vivement, et m'excitèrent à continuer de suite la série de mes premières observations. Les recherches de M. Marianini rentrent dans quelques-unes des miennes devenues désormais inutiles. Les autres, et c'est la plus grande partie, m'appartiennent exclusivement, et offrent peut-être un intérêt plus grand à raison des conséquences particulières que j'en déduis. Je commence par exposer les conclusions de M. Marianini: cette marche me semble la meilleure.

Conclusions de M. Marianini.

« 1°. Les principes sur lesquels repose jusqu'ici la théorie des appareils voltaïques ne nous autorisent pas à admettre dans ces appareils un reflux d'électricité au moment où l'on interrompt le circuit.

« 2°. Quand ce reflux aurait lieu, la secousse qu'éprouve l'animal au moment où il cesse de faire partie du circuit, ne pourrait lui être attribuée.

« 3°. Les deux sortes de contractions produites dans les muscles par l'électricité, savoir, les *contractions*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, p. 225.

idiopathiques et les *contractions sympathiques* méritent d'être distinguées l'une de l'autre, en ce que les premières ont lieu, quelle que soit la direction suivant laquelle le courant pénètre les muscles, et les secondes alors seulement que le courant parcourt les nerfs dans le sens de leur ramification.

« 4°. L'agitation que les animaux éprouvent quand ils cessent subitement de faire partie d'un circuit électrique, provient de ce que l'électricité, quand elle se meut dans les nerfs en sens contraire de leur ramification, fait naître une secousse à l'instant où elle cesse d'y pénétrer, et non pas lorsque la circulation s'établit.

« 5°. Quand le fluide électrique pénètre les nerfs en sens contraire de leur ramification, au lieu d'occasioner une contraction, c'est une sensation qu'il produit.

« 6. L'animal éprouve une sensation au moment où l'on interrompt un courant électrique, qui parcourt le nerf dans le sens de sa ramification. »

Ces résultats ont tous un certain degré d'importance. Les deux derniers sont particulièrement intéressans, et m'ont servi de point de mire dans la continuation de mes anciennes recherches.

M. Marianini prépare une grenouille de manière à ce que les membres inférieurs, jambes et cuisses, restent attachés au tronc par un des nerfs cruraux, ou par tous les deux, en ayant soin de ne pas écorcher l'animal et d'endommager le moins possible les viscères. Il place la grenouille ainsi préparée dans le circuit, et observe ce qui arrive quand le courant va des pieds à la tête, c'est-à-dire, en sens contraire de la ramification du système nerveux qui part du cerveau. Le fait observé consiste en

ce que les membres inférieurs se contractent quand on rompt le circuit; tandis qu'à l'instant où on l'établit, ces parties restent tranquilles, les parties supérieures donnant, au contraire, des signes d'affection, de douleur. Quand le courant parcourt les nerfs dans le sens de leur ramification, on obtient des phénomènes inverses, la contraction des membres inférieurs, au moment où le circuit est fermé, et la sensation douloureuse aux parties supérieures à l'instant où il est rompu.

J'ai répété plusieurs fois cette expérience, et bien que j'aie trouvé un assez grand nombre d'individus qui ont manifesté des signes de douleur tant à la rupture qu'à l'établissement du circuit, cependant la plupart m'ont offert le fait tel que le décrit M. Marianini. Je me plais à rendre justice à un aussi habile observateur; mais je dois remarquer que, toutes les fois que j'ai placé dans le circuit la seule partie supérieure de la grenouille, en appliquant les deux fils conducteurs, positif et négatif, de la pile, sur deux points quelconques du dos ou du ventre de l'animal, j'ai toujours vu se renouveler les signes de douleur dont parle M. Marianini. J'ajoute que, dans ce cas, ces signes sont plus prononcés que dans l'autre disposition, et qu'ils se manifestent à l'établissement du circuit, quelleque soit la direction du courant. C'est alors dans le muscle que se décharge le flux d'électricité; il ne suit aucun chemin régulier relativement au système nerveux; cependant l'animal donne les signes les plus évidens de douleur; les contorsions, les angoisses, le mouvement d'ouvrir et de fermer les yeux, une sorte de cri, etc. Dans ce cas, dirons-nous, la grenouille souffre non par le nerf qui propage cette sensation, mais à cause

des contractions ordinaires du muscle; aucun des viscères nobles ne peut rester étranger à la violence de ces mouvemens; tous en ressentent plus ou moins l'influence, et chacun la manifeste de la manière qui lui est propre. Il restera toujours, j'en conviens, à expliquer comment les contractions ordinaires naissent tantôt quand on ferme, tantôt quand on ouvre le circuit; mais l'ignorance où l'on est sur la cause de ces alternatives, ne diminue pas le danger d'attribuer au nerf des fonctions qui ne sont pas les siennes, en le chargeant, dans des circonstances données, de propager une sensation douloureuse; car, dans les expériences de M. Marianini, tout le corps de la grenouille fait partie du circuit, et il suffit que les muscles du corps se contractent, pour qu'elle ait à en souffrir cruellement.

Pour lever toute difficulté, il fallait, je crois, opérer sur le nerf seul. C'est un fait bien constaté, que quand on n'interpose dans le circuit qu'une portion du nerf crural, les membres inférieurs de la grenouille s'agitent tantôt à l'établissement, tantôt à l'interruption du circuit, selon que le courant va dans un sens ou dans l'autre. Dans cette disposition, les membres inférieurs sont hors du circuit; et, s'ils s'agitent, cela ne peut venir que du nerf qui, frappé par le courant, transmet à ses rameaux plus éloignés la secousse qu'il a reçue; mais, dans ce cas, qu'arrive-t-il aux membres supérieurs de l'animal? absolument rien, si l'expérience est bien faite, c'est-à-dire de manière à ce que le nerf seul fasse partie du circuit. Il n'y a donc, à ce qu'il me semble, aucune sorte de propagation du côté de la tête ou, s'il y en a, elle est de telle nature que la grenouille ne la manifeste

par aucun signe extérieur. Pour que les parties supérieures se contractent et offrent des symptômes de douleur, il faut qu'elles se trouvent dans le circuit même; alors le courant agit sur les nerfs à la manière ordinaire, et les contractions qui en dérivent sont accompagnées de spasmes et d'angoisses, parce que ces mouvemens se communiquent aux viscères les plus sensibles.

Du reste, pour pénétrer plus avant dans ce sujet, il faut analyser avec soin les phénomènes que présente le nerf sous l'action de l'électricité. Ces phénomènes s'affaiblissent à mesure que l'excitabilité naturelle du nerf diminue. Les physiciens se sont bornés jusqu'ici à distinguer deux états : l'un de *grande excitabilité*, dans lequel la grenouille s'agite tant à l'établissement qu'à la rupture du circuit; le second d'*excitabilité affaiblie*, dans lequel les contractions ne se manifestent plus qu'à l'un ou à l'autre de ces deux instans. A force d'expériences sur plus d'une centaine d'individus, j'ai reconnu la nécessité de distinguer cinq états différens.

Pour découvrir complètement la loi du phénomène, il se présente à chaque instant quatre observations à faire. En effet, le courant peut pénétrer dans le nerf suivant deux directions différentes, et pour chacune de ces directions, il faut observer ce qui arrive à l'instant où l'on ferme et à l'instant où l'on interrompt le circuit. Chacune de ces observations est bien distincte. Pour abréger et éviter en même temps toute confusion, nous appellerons toujours *courant direct* celui qui ira de la tête aux pieds de l'animal, en parcourant les nerfs dans le sens de leur ramification; *courant inverse*, celui qui ira des pieds à la tête dans un sens contraire par rapport à cette ramifi-

cation. Nous indiquerons ensuite la circonstance que l'on ferme ou que l'on ouvre le circuit par deux mots seulement, *en fermant*, *en ouvrant*. On a quelquefois encore à parler des effets qui se produisent dans des circonstances différentes, *pendant* que la grenouille reste exposée sans interruption à l'action continue du courant. Le circuit est alors *fermé*, et cette expression suffira pour indiquer cet état intermédiaire.

Les observations que l'on va maintenant décrire sont faites avec la grenouille préparée à la manière de Galvani, à cette seule différence près qu'on ne laisse à l'animal qu'un seul de ses deux nerfs cruraux. Par là, on est sûr qu'il ne circule aucun autre courant que celui qu'on introduit soi-même dans le nerf soumis à l'observation, et les résultats ne peuvent rien offrir d'équivoque. Nous parlerons aussi du muscle dans la suite, mais nous étudierons d'abord le nerf seul. Pour le dénaturer le moins possible, nous n'avons employé que des courans plutôt faibles. Un arc composé de deux métaux peu différens en pouvoir électromoteur est ce qui convient le mieux à ce sujet d'étude. L'arc dont je me sers ordinairement est formé de deux fils, l'un de zinc, l'autre de platine; je le remplace cependant quelquefois par un autre, cuivre et fer, pour obtenir, quand cela est utile, des effets plus distincts.

Observations sur le Nerf seul.

Premier état.

Je prépare une grenouille à la manière de Galvani, en ne laissant, comme je l'ai dit, qu'un seul nerf; sans

perdre de temps, j'applique instantanément sur deux points de ce nerf les extrémités de mon arc hétérogène, cuivre et platine, en ayant soin de ne pas toucher le muscle; la grenouille se contracte à l'établissement comme à la rupture du circuit. Pendant tout le temps qu'il reste fermé, elle ne donne d'autres signes de sensation que ceux qui dérivent de l'action vitale. Voici le tableau des résultats.

Courant direct.	Courant inverse.
En fermant... contractions.	En fermant... contractions.
Circuit fermé. rien.	Circuit fermé. rien.
En ouvrant... contractions.	En ouvrant... contractions.

Dans ce premier état, où la grenouille est très-excitable, les contractions se manifestent aux deux époques, au commencement et à la fin, sans différence sensible. Si quelquefois les contractions d'une époque semblent les plus fortes, le contraire se présente également. Ces irrégularités ne méritent pas qu'on s'y arrête; car le nerf a naturellement des instans de plus ou moins grande excitabilité qui, suivant leur coïncidence avec l'établissement ou la rupture du circuit, doivent nécessairement altérer les résultats. Il n'est pas rare, par exemple, d'observer dans les grenouilles en expérience, des convulsions tétaniques; et, dans cet état, l'animal s'agite souvent plus qu'il ne le faisait un moment auparavant.

Deuxième état.

A mesure que la grenouille perd de sa vivacité, les contractions des deux époques, du commencement et de la fin, acquièrent des caractères particuliers. Les diffé-

rences dépendent de la direction du courant, et les premières qui se manifestent d'une manière digne d'être remarquée sont les suivantes. Désormais il ne sera plus question du temps pendant lequel le circuit reste fermé; cette partie de l'expérience n'offre rien de particulier.

Courant direct.		Courant inverse.	
En fermant.	contract. fortes.	En fermant.	rien.
En ouvrant.	contract. faibles.	En ouvrant.	contract. fortes.

Ce période est remarquable en ce qu'il met en évidence une nouvelle propriété, savoir, que le courant direct continue à produire des secousses, soit que l'on ferme ou que l'on ouvre le circuit; tandis que le courant inverse n'agit plus qu'à la dernière de ces deux époques.

Troisième état.

L'excitabilité de la grenouille s'affaiblit encore; on observe alors ce qui suit:

Courant direct.		Courant inverse.	
En fermant...	contract. fortes.	En fermant...	rien.
En ouvrant...	rien.	En ouvrant...	contract. fortes.

Dans ce période, le courant direct perd la faculté d'exciter des contractions quand on ferme le circuit, et redevient ainsi, sinon en réalité, du moins en apparence, semblable au courant inverse en ce qui regarde l'intensité de leurs effets. Toute la différence consiste en ce que les mêmes choses ont lieu pour un courant au commencement, à la fin pour le courant contraire. En un mot, le phénomène de l'inversion est alors complet. C'est l'instant que les physieiens ont jusqu'ici attendu pour étudier la cause des contractions, et sans doute cet instant est

un de ceux où la grenouille ne présente que très-peu d'anomalies. Il n'est cependant pas le seul sur lequel l'attention doive se fixer ; car il ne contient qu'une partie des élémens à discuter dans la recherche de la loi générale qui régit cette classe de faits.

Quatrième état.

La vivacité de la grenouille est encore plus faible ; les résultats sont alors :

Courant direct.		Courant inverse.	
En fermant...	contractions.	En fermant.......	rien.
En ouvrant...	rien.	En ouvrant.......	rien.

Il ne reste plus de contractions que dans un seul cas, celui du courant direct à l'instant où il s'établit. Dans l'état précédent, on trouvait des contractions qui semblaient de même force, lorsque toutes les circonstances étaient inverses. Ici, l'action ne subsiste que dans le premier cas, et semble assigner au courant qui la produit une certaine supériorité.

Cinquième et dernier état.

Le nerf ne ressent plus l'action de l'arc hétérogène, cuivre et platine ; les contractions ont disparu dans tous les cas ; l'excitabilité a diminué de plus en plus, et cette diminution suffit pour expliquer l'absence de tout effet. Le nerf, il est vrai, se sèche peu à peu, et sa conductibilité pour le fluide électrique s'affaiblit à mesure qu'il perd son humidité. Cependant ce n'est point à cette cause qu'il faut attribuer la disparition des secousses. Faisons, en effet, passer le courant du nerf au muscle, en mettant

dans le circuit les membres inférieurs de la grenouille, et les contractions reparaîtront toujours.

Il est inutile d'avertir que ces expressions, le nerf n'est plus excitable, n'ont de sens que relativement à l'intensité du courant employé dans l'expérience. Le nerf, devenu insensible à l'action de l'arc platine et cuivre, peut encore être excité par un arc voltaïque plus énergique, et bien plus facilement encore par l'action des piles.

Théorie des contractions.

Considérations générales.

Nous introduisons dans le nerf deux espèces de courans, le courant direct et le courant inverse. Dans chaque cas, il y a trois choses à examiner, savoir ce qui arrive;

1°. Au moment où l'on ferme le circuit;

2°. Pendant qu'il est fermé;

3°. Au moment où on l'interrompt.

Il est vrai que la grenouille, pendant qu'elle fait partie du circuit fermé, ne donne aucun signe de mouvement; cependant il n'est pas vraisemblable que le courant, en circulant dans le nerf, n'exerce pas sur ce nerf une certaine action. Nous savons, par une expérience célèbre de Volta, qu'une grenouille, maintenue pendant une demi-heure environ dans le courant d'une pile, ne s'agite plus sous l'action du même courant. Au contraire, la même grenouille éprouve de vives secousses si on la soumet à l'action du courant opposé. On voit par là que l'action prolongée d'un courant ne désorganise pas le nerf, mais l'altère pourtant jusqu'à un certain point, et le met dans un état différent de son état naturel. Si l'on ne maintient

que peu de temps le nerf soumis à l'action électrique, il ne s'y habitue pas, et la force qui le fait tressaillir la première fois produit encore son effet la seconde, la troisième, etc. Maintenu long-temps hors de son état naturel, il s'accoutume à ce nouvel état, et peut y rester plus ou moins de temps après que le courant qui l'altérait a cessé d'agir : ainsi ce courant, supprimé quelque temps, puis appliqué de nouveau, retrouve le nerf dans l'état même où il tend à l'amener, et ce nerf n'en éprouve rien, ni plus ni moins que lorsqu'il était soumis à une action prolongée sans interruption.

Tout change entièrement d'aspect quand on renverse le courant. Le nerf s'était habitué à l'action du fluide qui le parcourait, par exemple, dans le sens de sa ramification. Nous supprimons cette action, et nous lui substituons celle d'un courant dirigé en sens contraire de cette ramification. Plus le nerf s'était accoutumé à la première influence, moins il sera disposé à supporter la seconde : il n'y a donc rien de plus naturel que de voir une grenouille morte, en quelque manière, sous la circulation d'un courant, revivre ou se ranimer tout-à-coup sous l'influence d'un courant contraire.

L'expérience précédemment citée ne nous apprend pas en quoi consistaient les modifications que le nerf éprouve sous l'action des deux courans, direct et renversé. Elle démontre seulement que les deux modifications produites sont différentes, ainsi qu'il aurait été naturel de le supposer indépendamment de la preuve de fait. Le nerf est, sans aucun doute, organisé de manière à propager certains mouvemens dans le sens de ses ramifications, et il suffit qu'il accomplisse certaines fonctions dans une direc-

tion donnée, pour que l'on doive raisonnablement supposer que le fluide galvanique, en le parcourant dans des sens contraires, l'altérera différemment. Nous sommes bien loin de prétendre deviner la structure du nerf; néanmoins nous rappellerons ici, comme exemple, un fait trivial, mais décisif dans le cas dont il s'agit. On sait comment certains animaux se comportent lorsqu'on les frotte suivant le sens du poil ou à rebours; autant ils paraissent jouir et se complaire dans le premier mode de friction, autant ils s'irritent et paraissent souffrir du second. On ne peut sans doute pas établir de comparaison entre la structure si délicate du nerf et l'organisation bien plus grossière de la peau. Or, si un mouvement donné agissant sur les parties peu sensibles de l'animal, produit par un simple changement de direction des effets si différens, quelles différences ne devrons-nous pas attendre des nerfs, lorsque ces organes d'une sensibilité si exquise pour les moindres impressions seront excités dans leur tissu le plus intime par des forces contraires.

L'analogie, non moins que l'expérience, nous autorise à établir ces deux principes de physiologie électrique.

I.

Les deux courans, direct et inverse, agissent différemment sur le nerf, et l'altèrent chacun d'une manière particulière. Nous distinguerons les deux altérations par les noms du courant d'où elles proviennent, en disant *altération directe*, *altération inverse*.

II.

Ces altérations, la cause supprimée, laissent ou ne laissent pas de traces dans le nerf, suivant le temps

qu'il était resté soumis à l'action de cette cause perturbatrice. Si ce temps est long, l'altération persiste ; elle s'évanouit, s'il est court.

Pour ce qui regarde les contractions ordinaires de la grenouille, on doit se rappeler d'abord qu'elles ne se manifestent qu'à l'établissement ou à la rupture du circuit. Elles n'ont donc lieu que lorsque le nerf change brusquement d'état. Nous savons en effet, par une belle expérience de M. Marianini, qu'il suffit d'introduire peu à peu le courant dans la grenouille, pour empêcher le phénomène des contractions d'avoir lieu. De là, cet autre principe :

III.

Le nerf n'est excité d'une manière efficace par l'électricité que quand cet agent le fait passer brusquement de l'un à l'autre des trois états suivans :

1°. Etat naturel, avant l'action du courant ;

2°. Etat d'altération directe, produit par la circulation du courant direct ;

3°. Etat d'altération inverse, produit par la circulation du courant inverse.

Nous ne savons pas, je le répète, en quoi consiste la différence de ces trois états. Néanmoins on peut déjà prévoir dans quelles circonstances aura lieu la plus grande secousse. Il y a deux conditions qui déterminent ce genre d'effet ; l'une, que le nerf passe d'un état à un autre ; la seconde, que ce passage se fasse très-rapidement. La plus grande secousse aura donc lieu quand la plus grande différence d'état se combinera avec la plus grande promptitude dans le changement d'état.

Tels sont les principes et les considérations générales qui servent à analyser le phénomène compliqué des contractions. Avant d'en venir à l'application de ces principes aux différens états de la grenouille, il ne nous reste plus qu'à fixer nettement la question. Chaque courant tend à agiter la grenouille à deux époques distinctes, l'établissement et la rupture du circuit. Dans le premier période, les quatre contractions sont presque égales. Si elles diminuaient toutes dans la même proportion à mesure que l'excitabilité du nerf diminue, le phénomène ne présenterait aucune singularité. Ce qu'il y a de singulier consiste en ce que, à partir du premier période, les quatre secousses deviennent tellement inégales en intensité, qu'elles disparaissent les unes après les autres. Deux d'entre elles s'évanouissent bien avant les deux autres, et peuvent se distinguer par l'épithète de *faibles*. Voici l'ordre suivant lequel ces différentes contractions disparaissent :

1re. La plus faible appartient au courant inverse, quand on ferme.

2me. Moins forte appartient au courant direct, quand on interrompt.

3me. Peu forte appartient au courant inverse, quand on interrompt.

4me. La plus forte appartient au courant direct, quand on ferme.

Telle est la marche du phénomène. Il reste à voir comment ces effets s'expliquent; comment ils varient avec la force du courant; car on se rappelle que nous n'avons jusqu'ici étudié les propriétés du nerf qu'avec des arcs hétérogènes de peu d'énergie.

Interprétation de la loi des contractions.

Premier période.

Courant direct	en fermant en ouvrant	contractions presqu'égales.
Courant inverse	en fermant en ouvrant	

Dans ce premier période, les contractions ne présentent pas en général de différences sensibles. Cette égalité ne doit pas s'expliquer, en disant que l'électricité agit de la même manière dans les quatre circonstances. Une telle interprétation serait en contradiction avec les principes généraux que nous venons d'établir. Il faut dire, au contraire, que l'électricité exerce bien, dans chaque cas, une action particulière; mais que l'excitabilité du nerf étant à son *maximum*, il se contracte, quelle que soit cette action, trop vivement, pour que l'on distingue les différences dépendant du genre d'excitation que l'on exerce. Cette explication semble bien probable; car on peut, dans cet état de grande excitabilité, substituer à un arc voltaïque très-faible un arc beaucoup plus énergique, sans remarquer dans les contractions une différence proportionnée à la disparité des pouvoirs électromoteurs. Notre arc ordinaire est de cuivre et de platine. L'arc, cuivre et fer, produit à très-peu près les mêmes effets.

Deuxième période.

Première époque.

En fermant,	courant direct...	forte contraction.
	courant inverse..	rien.

A cet instant, le courant direct et le courant inverse trouvent, l'un et l'autre, le nerf dans son état naturel. Ils s'y introduisent avec une égale facilité, puisqu'on suppose toutes les circonstances pareilles. Mais un courant, celui qui est direct, frappe le nerf dans le sens de sa ramification, et produit une secousse très-sensible; l'autre courant, inverse, frappe le nerf dans le sens opposé et ne produit aucun effet. Le nerf a une structure particulière destinée sans doute à propager certains mouvemens dans une seule direction, celle de sa ramification. Supposons donc, comme cela est naturel, que le courant direct produise son effet, par cela seul qu'il frappe le nerf, au premier choc, dans le sens de ses fibres, et il sera tout simple que la contraction manque pour le courant inverse, qui agit dans une direction opposée, suivant laquelle le nerf n'a pas de ramifications. Si le même courant inverse produit une secousse quand le nerf est plus excitable, cela voudra seulement dire que le nerf, comme une corde élastique, tend à propager le mouvement qu'il reçoit dans les deux sens, mais bien plus dans celui suivant lequel agit la force motrice, que dans le sens contraire.

Seconde époque.

En ouvrant,	courant direct...	contraction faible.
	courant inverse..	contraction forte.

La circulation du courant direct tend à altérer la structure du nerf dans le sens de ses fibres, dans le sens de sa ramification : le courant contraire tend à altérer cette structure dans la direction opposée. Supposons que le nerf soit de nature à supporter plus facilement la pre-

mière altération que la seconde. Dans cette hypothèse, que l'on ne peut assurément taxer d'extravagante, le nerf, modifié par le courant direct, se trouvera, toutes choses égales d'ailleurs, dans un état moins violent que le nerf modifié par le courant inverse. Le premier, à la rupture du circuit, moins écarté de sa disposition naturelle, produira une secousse faible; le second, plus écarté de cette disposition, une secousse plus forte.

Troisième, quatrième et cinquième périodes.

D'après les éclaircissemens qui précèdent, les effets qui se manifestent dans ces trois derniers périodes ne présentent plus aucune difficulté. L'excitabilité baisse de plus en plus dans le nerf, et les contractions les plus faibles disparaissent au fur et à mesure.

La secousse qui disparaît la dernière est celle qui est due au courant direct, à l'instant où on interrompt le circuit. L'avant-dernière est celle qui provient du courant inverse au moment où on l'établit. Ce sont les deux secousses du troisième période; elles subsistent longtemps assez fortes, et sont en quelque manière la contrepartie l'une de l'autre; enfin le courant direct l'emporte, et reste seul capable de produire la contraction.

Variations de la loi des contractions.

La supériorité que nous venons de reconnaître dans le courant direct est un fait qui résulte d'observations répétées sur un grand nombre d'individus, avec deux arcs hétérogènes, cuivre-platine et cuivre-fer. Cette supériorité semble donc bien établie dans le cas de

forces aussi faibles. A-t-elle également lieu dans le cas de courans plus énergiques?

Le courant inverse occasione aussi une forte contraction à la rupture du circuit. Cette contraction étant due à l'altération que produit dans le nerf la circulation du fluide, on comprend que, puisque cette altération est peu considérable sous l'action de courans faibles, l'effet de la secousse correspondante pourra être bien inférieur à celui qui dérive de l'invasion immédiate du courant direct. Mais on conçoit aussi que cette même altération peut, sous l'action de courans plus actifs, croître au point de donner des effets supérieurs à ceux de toute autre cause. C'est précisément ce qui arrive, et il n'est même pas nécessaire, pour s'en assurer, de substituer à des courans extrêmement faibles des courans très-énergiques : il suffit le plus souvent de substituer à l'arc platine-cuivre un arc cuivre-zinc, pour voir la contraction due au courant inverse disparaître la dernière. Ce résultat est d'une importance frappante : il montre en effet :

1°. Que la loi des contractions n'est pas constante, qu'elle varie avec l'intensité du courant;

2°. Que les courans énergiques ont proportionnellement une action plus forte à la rupture qu'à l'établissement du circuit; que le contraire a lieu pour les courans faibles;

3°. Qu'il fallait constater nettement cette circonstance, pour ne pas laisser échapper la clef du phénomène;

4°. Enfin, que, sous le point de vue physiologique, les données s'adaptent si bien aux variations que subit

la loi des contractions suivant l'intensité du courant, qu'on ne pourrait, je crois, les comprendre d'aucune autre manière.

Les individus sur lesquels ont été faites nos expériences étaient en général très-vigoureux, plutôt petits que gros. La plus grande partie des observations a eu lieu en automne, à une température de 10° à 15°. Je note cette circonstance, parce que je ne serais point surpris que la loi des contractions variât, non-seulement d'une classe d'individus à une autre, mais encore d'une saison à une autre saison sur le même individu. Ce dont je ne puis douter, c'est que les sujets devenus peu excitables, soit par une longue privation d'alimens, soit par tout autre genre de souffrances, présentent presque tous des exceptions à la règle générale. Dans ces individus, la première contraction qui disparaît est bien souvent celle du courant direct à la rupture du circuit. Cette contraction est une des deux faibles, et sa prompte disparition n'a rien qui étonne. Ce qui surprend davantage, c'est que, dans certains individus, une des deux contractions fortes vient à manquer avant l'une ou l'autre des deux faibles. Ce sont autant d'anomalies qui méritent une étude particulière, et que nous ne faisons qu'indiquer en passant, pour ne pas nous enfoncer dans un autre labyrinthe ; nous désirons pourtant vivement que quelque physiologiste prenne intérêt à ce genre de recherches, et leur donne tout le développement dont elles sont susceptibles.

Caractère particulier des contractions lors de la rupture du circuit.

Quand on interrompt le circuit, le courant a circulé plus ou moins de temps à travers le nerf, et lui a fait subir par là une certaine altération. Quelle que soit cette altération, il lui faudra nécessairement un certain temps pour atteindre à son *maximum*. Il faudra donc évidemment laisser agir le courant pendant tout ce temps, si l'on veut obtenir la plus grande contraction dont l'animal est susceptible dans le cas particulier dont il s'agit. En rompant le circuit plus tôt, la contraction sera plus faible. Cette différence est si manifeste, qu'il n'y a peut-être pas de physicien qui ne s'en soit aperçu. M. Marianini l'a noté d'une manière spéciale et même mesurée avec quelque exactitude dans une de ses recherches. Dans ce cas la plus forte secousse avait lieu lorsqu'on avait laissé le circuit fermé pendant 8 à 10″ (1), et cet effet était trois fois plus grand que celui qu'on obtenait quand le circuit ne restait fermé qu'un instant.

Nous avons déjà eu occasion de rappeler l'expérience de Volta, relative aux effets que l'on observe quand une grenouille reste environ une demi-heure soumise à l'action d'une pile; durant un temps si long, le nerf acquiert une nouvelle propriété, celle de s'habituer à son nouvel état, au point de ne pas être sensiblement affecté au moment où il est délivré de la cause qui agissait sur lui. C'est un cas particulier dont nous avons déjà parlé, et qui n'exige pas d'éclaircissemens ultérieurs.

---

(1) Mémoire cité, page 242.

Muscle et nerf cruraux.

Jusqu'ici nous n'avons étudié qu'un seul système, le système nerveux. Ajoutons maintenant que la présence du muscle n'altère point la loi des contractions observée au moyen du nerf crural. Mettons, en effet, dans le circuit la grenouille préparée à l'ordinaire, de telle sorte que le courant passe du nerf crural aux membres inférieurs, et nous observerons les mêmes effets que nous avons analysés dans les articles précédens. Il y a sans doute quelque différence dans l'intensité des secousses; mais la loi des contractions n'est pas changée pour cela: cette loi subsiste la même, que le muscle soit ou non excité en même temps que le nerf.

J'ai cherché à vérifier avec soin ce résultat, parce qu'il met en évidence un principe physiologique, sur lequel il pouvait rester quelque doute, malgré les célèbres expériences que fit Volta pour combattre les idées de Galvani. Ce principe est que le muscle, frappé par le courant électrique, ne se contracte jamais par une action qui lui soit propre, mais toujours en vertu de l'irritation que reçoit et lui transmet le nerf; et en effet, puisque la présence du muscle n'altère en aucun cas la manière dont le nerf se comporte, il faut dire ou que le muscle est de tout point excitable comme le nerf, ou qu'il est complètement passif en toute circonstance. Or, accorder au muscle l'excitabilité du nerf semble, en physiologie, une telle absurdité, qu'il n'y a pas à hésiter sur le choix des deux explications.

Du reste, si l'on pouvait isoler le muscle, comme on fait pour le nerf crural, il serait facile de résoudre direc-

tement la question, en observant comment se comporterait le muscle rendu ainsi indépendant de l'influence du système nerveux; mais l'expérience n'est pas faisable, car les dernières ramifications nerveuses s'insinuent tellement dans la substance intérieure du muscle, qu'on ne peut les distinguer, encore moins les séparer; cependant il y a une expérience qui supplée, sinon entièrement, du moins en grande partie, à ce que l'on ne peut faire.

On connaît les points du muscle qui se contractent le plus vivement sous l'action immédiate du fluide électrique : ce sont les parties de la pulpe des cuisses et des jambes. Prenez une grenouille des plus vigoureuses, et faites passer par ces points un courant très-faible, tel, par exemple, que celui de notre arc cuivre et platine; ce courant, appliqué au nerf, est capable de faire sauter la grenouille hors de la tasse dans laquelle plongent ordinairement ses extrémités. Le même courant, appliqué aux parties les plus irritables du muscle, ne produit aucune sorte d'effet. Or, le muscle ne le cède certainement pas au nerf en pouvoir conducteur; en outre, le contact de l'extrémité de l'arc hétérogène a lieu sur une plus grande surface avec le muscle qu'avec le nerf. Toutes les circonstances sont favorables à l'expérience avec le muscle; cependant il n'y a pas de contraction, parce que le courant est si faible qu'il ne pénètre pas dans l'intérieur du muscle assez avant pour attaquer les points véritablement sensibles, l'extrémité des ramifications nerveuses.

Du reste, relativement à l'excitabilité du système nerveux, il faut remarquer que le nerf crural se dessèche bien plus promptement que ses ramifications enfoncées

dans le muscle. Elles souffrent donc moins, et sont encore excitables quand le nerf d'où elles partent a entièrement perdu son énergie. C'est la principale circonstance qu'il ne faut pas perdre de vue quand on compare les résultats offerts par le nerf seul, avec ceux que présentent le nerf et le muscle pris ensemble. La principale différence consiste en ce que les contractions obtenues en excitant le nerf seul disparaissent avant celles qui sont dues au nerf et au muscle tout ensemble; et en effet, en faisant entrer le muscle dans le circuit, on ne fait pas autre chose qu'ajouter au nerf crural, devenu insensible, quelques-unes de ses ramifications où l'excitabilité subsiste encore, grâce à leur enveloppe naturelle.

Muscle seul.

Nous venons de voir que le muscle ne se contracte pas quand on lui applique immédiatement un courant assez faible; avec des courans plus forts, il s'agite, et la secousse a lieu quand on ferme le circuit. A la rupture, l'effet est en général nul ou très-faible. Cette différence, entre les deux époques, surpasse toute attente, si l'on opère avec des piles d'une certaine énergie, et que l'on applique les conducteurs de manière à ce que le courant passe de l'une à l'autre pulpe des jambes : que les jambes soient aussi écartées que l'on voudra, à l'instant où le circuit s'établit, elles se serrent vivement l'une contre l'autre; à l'instant où le circuit est rompu, la contraction des muscles est très-faible ou nulle.

Quand le nerf crural est dans le circuit avec les membres inférieurs de la grenouille, le courant est forcé de passer tout entier par la voie de ce nerf, et, en consé-

quence, sinon par toutes les ramifications nerveuses, au moins par les principales d'entre elles. Otez du circuit le nerf crural, et le courant n'a plus aucun point de concentration dans le système nerveux; il se répand à travers toute la masse du muscle, traversant transversalement les filets nerveux, sans les parcourir dans le sens de leur longueur, si ce n'est du moins accidentellement et dans une petite étendue.

Les contractions fortes, à la rupture du circuit, étudiées dans les paragraphes précédens, provenaient toujours d'une altération organique occasionée par le courant, dans le sens de la longueur du nerf. Or, cette altération n'existe pas dans le cas dont il s'agit maintenant, où le courant ne suit aucun nerf principal. Les contractions fortes à la rupture du circuit doivent donc disparaître avec la cause qui les fait naître.

Quant aux secousses faibles, il reste toujours un ou plusieurs filets nerveux capables de les produire, parce que leur direction est telle que le courant les suit dans une petite portion de leur longueur.

Les secousses fortes qui ont lieu quand on ferme le circuit n'ont pas besoin d'explication. Au premier instant, le courant se décharge et fait irruption dans toute la masse du muscle; il traverse brusquement les nerfs qu'il rencontre sur sa route, et en agite les fibres dans tous les sens. Ces contractions sont, comme on le voit, indépendantes de la direction du courant. Ce sont précisément celles que M. Marianini appelle *idiopathiques*.

Après ces éclaircissemens relatifs aux contractions produites dans le cas où l'on exclut du circuit le nerf

crural, il ne reste à ajouter qu'un seul article pour compléter notre analyse; c'est relativement à un courant particulier dont nous n'avons pas encore parlé, pour ne pas distraire le lecteur de l'objet principal de ces recherches, la loi générale des contractions.

Courant de la grenouille.

La grenouille, préparée à la manière de Galvani, est capable de produire à elle seule un courant électrique. Le muscle des parties inférieures, jambes et cuisses, fait les fonctions d'élément négatif, le nerf crural celles d'élément positif; de manière que, si l'on complète le circuit avec un arc homogène humide ou métallique, on obtient un courant qui parcourt la grenouille des pieds à la moelle épinière. C'est un courant inverse, faible à la vérité, mais sensible au moyen de mes galvanomètres, et suffisant pour agiter la grenouille pendant un certain temps (1).

Ces secousses ont lieu en général quand on établit le contact. Cependant les individus d'une extrême vigueur s'agitent également alors et à la rupture du circuit. Un très-petit nombre de sujets ne présente le phénomène de la contraction qu'à la dernière époque seulement. Voici le tableau de ces observations :

Courant inverse de la grenouille.	en fermant, le plus souvent contractions.
	en ouvrant, le plus souvent rien.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVIII, page 225 et suiv.

Ces contractions ne s'obtiennent en général que pendant un petit nombre de minutes : cependant chez quelques individus elles durent un quart d'heure, et même plus. Dans tous les cas, l'animal perd entièrement son excitabilité avant son action électromotrice, comme le prouvent mes galvanomètres, qui, interposés dans le circuit de grenouilles inertes depuis long-temps, indiquent encore la présence du courant primitif. Ce résultat est intéressant, et les physiciens qui ne sont pas encore pourvus de mon instrument peuvent vérifier le fait d'une autre manière. Qu'ils prennent une grenouille fraîchement préparée, et la mettent dans le circuit d'une autre grenouille préparée long-temps auparavant et incapable de s'agiter, non-seulement sous l'action de son propre courant, mais sous l'action de courans bien plus énergiques. On verra la grenouille récemment préparée s'agiter quand elle sera disposée dans le même sens que l'autre, et rester tranquille, au contraire, quand elles auront une position inverse. Dans le premier cas, les courans des deux grenouilles marchent dans le même sens, s'ajoutent, et la contraction a lieu sur celle des deux qui, en vertu de son excitabilité, peut la manifester. Dans le second cas, les deux courans vont en sens contraire, et celui de la grenouille qui n'est plus excitable est encore assez intense pour neutraliser le courant qui provient de la grenouille pleine de vivacité.

Ce résultat, comme je l'ai fait remarquer dans un autre travail, est peut-être la meilleure preuve que le courant de la grenouille ne dépend en aucune manière

de l'excitabilité, des forces vitales de l'animal (1). C'est un courant, ajouterai-je ici, accidentel, déterminé par les conditions physiques dans lesquelles nous plaçons nous-mêmes la grenouille, en la préparant ainsi. L'illustre Volta soutenait que c'était un courant développé par le contact de deux conducteurs humides hétérogènes, le nerf et le muscle. Je le rangerais plutôt parmi les courans thermo-électriques.

Le muscle et le nerf tendent naturellement, aussi bien l'un que l'autre, à se dessécher peu à peu. Ces pertes de liquides suffisent pour maintenir entre ces deux substances (nerf et muscle) une différence de température, et il n'y a pas ici d'autre différence d'état pour faire naître un courant électrique. Mes expériences prouvent en outre que, dans les conducteurs humides, le courant thermo-électrique va du conducteur *chaud* au conducteur *froid* (2). Dans le cas particulier de la grenouille, ce serait le muscle qui ferait fonction de conducteur chaud, le nerf de corps froid. Il semble, en effet, qu'il ne puisse pas en être autrement, puisque la petite masse du nerf crural se dessèche bien avant la masse musculaire infiniment plus grande des jambes et des cuisses.

Du reste, les contractions que la grenouille éprouve sous l'action de son propre courant ne font que justifier de plus en plus la marche que nous avons suivie jusqu'ici. Le courant de la grenouille est inverse : les

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVIII, page 238.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVIII, p. 245.

courans inverses produisent la contraction forte à la rupture du circuit (3me période). Cependant ici le contraire a lieu. C'est presque toujours, quand on ferme le circuit, que l'animal s'agite. Cela n'arrive que très-rarement à la rupture. Voilà donc une nouvelle exception à la loi des contractions; toutefois elle ne doit rien offrir d'étonnant après celle que nous avons déjà rencontrée, en passant des effets d'un élément faible à ceux d'un élément plus fort. Le courant de la grenouille est d'une extrême faiblesse, en comparaison de celui que donnait notre premier élément, l'arc cuivre et platine: or, suivant toute probabilité, un courant aussi faible est incapable d'altérer sensiblement la structure du nerf en le traversant. Il le laisse, dirons-nous, dans son état naturel, et ainsi manque la cause de la contraction pour le cas de la rupture du circuit, conformément au sens de la troisième règle.

Les résultats du courant de la grenouille rendront encore un autre service à la science. Ils serviront à fixer définitivement les idées sur l'opinion de quelques physiciens qui expliquent les contractions lors de la rupture du circuit, en les attribuant à un reflux d'électricité qui aurait lieu au moment où l'on suspend brusquement la circulation du courant. M. Marianini a déjà parfaitement prouvé que l'on ne pouvait en aucune manière justifier l'idée de ce retour; je suis bien aise cependant d'ajouter ici une preuve de fait qui suffirait seule pour renverser cette hypothèse, indépendamment de toute espèce de raisonnement.

Le courant de la grenouille est inverse; le reflux qui en résulterait à la rupture du circuit serait ainsi dans le

sens du courant direct. On devrait donc obtenir la secousse à cet instant, et n'en point observer à l'établissement du circuit. C'est précisément le contraire qui a lieu.

En outre, l'effet d'un reflux pourrait-il jamais surpasser l'effet de la première invasion du courant lui-même. Cependant l'expérience nous montre que ce second effet est inférieur à l'autre, dès que le courant a une certaine intensité. Plus on approfondit ce sujet, et plus on sent le besoin de ne faire entrer les agens physiques que pour une partie dans l'explication de cette classe de phénomènes si compliqués, si extraordinaires. L'autre partie, et c'est la principale, doit être attribuée à la disposition organique de l'animal.

APPENDICE.

Contractions tétaniques.

Parmi les grenouilles préparées à la manière de Galvani, on en rencontre quelques-unes dont les membres se raidissent au point de ne se plier qu'avec peine, et si on les tient ployés par force, ils reprennent subitement leur raideur primitive. C'est une sorte de *tétanos* ou de *convulsion tétanique* (1). D'autres individus, au contraire, laissent tous leurs membres tomber dans un

(1) Plus les individus sont vigoureux, plus ils sont sujets au tétanos. Il est très-rare qu'un individu affaibli ou qui a souffert raidisse ses membres après la préparation ordinaire. Cette observation ne doit pas être perdue de vue dans ce qui suit.

état de relâchement et de souplesse absolue. Dans l'un comme dans l'autre cas, les grenouilles s'agitent sous l'action des électromoteurs; mais dans le premier, où les membres sont déjà contractés et tendus, les mouvemens sont plutôt des *contorsions* que des *contractions*: dans le second cas, au contraire, celui d'un affaissement général, on observe des contractions proprement dites. Quelquefois la grenouille étend ses membres et les raidit comme si elle allait éprouver une convulsion tétanique. Ces convulsions durent toujours long-temps; les contractions, au contraire, cessent ordinairement en un instant. Je dis ordinairement, car il y a moyen de les rendre permanentes, au point de reproduire tous les effets du tétanos naturel. Il suffit pour cela d'interrompre et de rétablir le circuit assez rapidement pour que la contraction qui naît d'un contact donné ne s'évanouisse pas avant la production de celle qui est due au contact suivant. Alors la grenouille n'a pas le temps de se détendre d'une contraction à l'autre, et ses membres restent allongés et raidis, comme dans le cas du tétanos naturel. Cette analogie suggère différentes idées sur la nature du tétanos et de la paralysie, ainsi que sur les moyens de traiter ces deux terribles maladies par l'électricité.

Vues pathologiques sur la nature du tétanos et de la paralysie, et sur les moyens de traitement.

Les contractions de la grenouille, multipliées au point de produire un tétanos artificiel, s'obtiennent en interrompant et en rétablissant le circuit coup sur coup. Dans ces alternatives, le nerf change continuellement d'état; il passe d'une manière brusque de sa disposition natu-

relle à une disposition altérée et réciproquement. Il est donc probable que le tétanos naturel est aussi dû à des alternatives de ce genre, indépendantes de tout principe de désorganisation. Dans ces passages rapides d'un état à un autre, les fibres du nerf sont, je suppose, dans une agitation continuelle, et ce doit être la cause qui, en excitant sans relâche le système nerveux, finit par donner la mort : car ce système est destiné par la nature à avoir ses momens de repos.

En étudiant une grenouille atteinte du tétanos le mieux prononcé, j'observai, il y a deux ans, qu'elle persistait dans cet état sous l'action d'un certain courant, et détendait complètement ses membres sous l'action d'un courant contraire. A cette époque, je tentai plusieurs fois la même expérience sur d'autres individus frappés du tétanos, sans revoir jamais le même phénomène. Peut-être avais-je employé la première fois un courant plus énergique ; peut-être le tétanos de la première grenouille était-il différent par sa nature ou son intensité de tous les autres ; peut-être faudrait-il recourir à d'autres causes que l'on n'a pas encore nettement analysées. Quoi qu'il en soit, j'ai récemment observé le même fait sur deux autres individus ; il mérite donc d'être étudié de nouveau, et suivi dans toutes les circonstances qui l'accompagnent. Pour le moment, je cite ce résultat non pas afin d'en déduire une loi, mais seulement pour faire remarquer que l'action continue des courans électriques, dans un sens déterminé, peut-être dans tous les deux, pourrait bien être l'antidote, le calmant du tétanos : et en effet, si le tétanos provient, comme je le présume, d'une agitation continuelle des fibres du nerf, peut-on

mieux détruire ce mouvement qu'au moyen d'un courant contraire capable d'altérer toute la structure du nerf sans la désorganiser; peut-être aussi un courant continu serait-il incapable d'arrêter l'agitation tétanique une fois déterminée, mais suffisant pour en empêcher le développement, si on l'appliquait avant cette exaltation. Un courant continu serait alors, sinon le remède, du moins le préservatif du tétanos dans tous les cas où l'on pourrait craindre cette terrible affection. L'espérance que j'émets n'est pas si dénuée de fondement, qu'on ne doive y faire attention : un fait bien prouvé lui sert de base. Il est certain qu'un courant continu altère le nerf d'une certaine manière; que cette altération, portée à un degré suffisant, résiste à la cause qui tend à produire les contractions et l'emporte sur elle. Car, lorsqu'une grenouille est restée environ une demi-heure dans le circuit d'une pile, elle ne se contracte plus sous l'action de la même cause excitante qui d'abord la faisait contracter. En somme, c'est un fait hors de doute que le nerf perd une partie de son excitabilité, de son pouvoir pour produire, des contractions, quand on le maintient long-temps dans le circuit d'un courant. Mais les contractions ne semblent, en général, qu'un tétanos passager. Or, si le courant est capable de préserver le nerf de cette espèce de tétanos, pour quelle raison n'aurait-il pas la même action pour le tétanos ordinaire? Il faut bien remarquer qu'au moment où la grenouille manifeste une convulsion tétanique, alors précisément son système nerveux jouit d'une sensibilité plus exquise, comme le démontre le fait des secousses devenues plus vives qu'auparavant. Or, si les premiers momens d'un tétanos sont pour le

nerf des momens d'une excessive exaltation, y a-t-il un meilleur moyen d'en prévenir l'effet, que d'affaiblir dans le nerf l'excitabilité au point qu'elle ne puisse plus, sous l'action des mêmes causes, atteindre le degré qui est nécessaire à la production du tétanos?

Passant maintenant du tétanos à la paralysie, voyons ce que l'on se propose de faire quand on applique l'électricité à un membre paralytique. On veut exciter le système nerveux de cette partie, de manière à ce que l'excitation y fasse naître du mouvement. L'action continue du courant électrique tend, en quelque sorte, à hébêter le nerf, en lui ôtant une partie de son irritabilité. Au contraire, l'action d'un courant discontinu, que l'on rend tel en interrompant et en rétablissant le circuit très-rapidement, cette action tend à produire l'effet opposé, à mettre en jeu l'excitabilité du nerf au point de faire naître le tétanos artificiel. Dans la paralysie, le système nerveux a perdu son excitabilité; dans le tétanos, il acquiert une excitabilité excessive. Le traitement, dans les deux cas, doit être opposé. Pour le tétanos, on emploiera l'électricité voltaïque en courant continu, afin d'hébêter le nerf; pour la paralysie, on emploiera cette électricité en courant discontinu, pour l'irriter à chaque moment (1).

Ces idées me semblent séduisantes; il ne faut cependant pas se laisser faire illusion; mais il faut encore

(1) L'électricité a eu, dans le traitement de plusieurs maladies, une si grande vogue, qu'elle a peut-être été employée de toutes les manières possibles. Il n'est donc point question ici de présenter des méthodes neuves; il s'agit seulement de

nemens à cette analyse, soit par la manière de dessécher les substances, soit par le choix même des corps propres à favoriser la décomposition.

Plus récemment, MM. Gay-Lussac et Liebig enlevèrent tout l'air de leur appareil ; ils évitèrent ainsi toute erreur qui pourrait provenir du fluide atmosphérique.

M. Berzélius décompose, par le chlorate de potasse, la matière organique, combinée à l'oxide de plomb et mêlée de chlorure de sodium. La théorie de l'opération ne présente pas cette simplicité qu'on recherche toujours dans les sciences.

M. Théodore de Saussure brûle la substance par de l'oxigène pur, avec lequel elle est emprisonnée dans le tube même où s'exécute l'analyse.

Enfin, M. W. Prout décompose les matières organiques à l'aide du deutoxide de cuivre et d'un courant d'oxigène. Il est fâcheux que son appareil soit d'une construction difficile. M. Sérullas vient de le modifier très-habilement.

Ces différens appareils, employés pour parvenir à un même but, laissant encore quelque chose à désirer, et n'étant pas toujours également applicables aux substances non azotées ou azotées, solides ou liquides, fixes ou volatiles, nous avons tenté d'apporter quelques perfectionnemens. C'était pour nous une entreprise téméraire et assurément fort délicate; mais, en prenant pour guide et pour conseil les savans que nous avons cités, et en évitant les écueils qu'ils ont signalés eux-mêmes, nous avons pensé que cette tâche n'était pas impossible. Nous nous sommes particulièrement

occupés d'éviter les pesées, l'évaluation de capacité des tubes, et de rendre sans influence leur déformation par le feu; enfin, nous avons cherché à obtenir, sous forme gazeuse, tous les principes élémentaires des substances organiques. Cette dernière condition, jusqu'à ce jour, n'avait pas été remplie, et elle est si importante, d'après M. Berzelius, que sans elle aucune analyse ne saurait être regardée comme parfaitement exacte. Nous avons aussi embrassé cette opinion assez générale que, pour une analyse quantitative très-rigoureuse, chaque élément demande à être déterminé seul par une opération spéciale.

Après avoir mis en usage plusieurs appareils, le dernier auquel nous nous sommes arrêtés consiste en un simple tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, contenant, dans cette partie, du chlorate ou du bicarbonate de potasse, corps capables de chasser exactement, par l'action du feu, l'air atmosphérique avant l'opération proprement dite, et, quand elle est terminée, d'expulser de même tous les gaz qui se trouvent en être le résultat. Ceux-ci sont réunis dans une cloche, à l'aide d'un tube intermédiaire et d'une cuve hydrargyro-pneumatique.

Nous effectuons la combustion de la matière organique à l'aide du chlorate de potasse et du deutoxide de cuivre.

Détermination du carbone.

1°. Exemple d'une substance non azotée, fixe ou peu volatile, solide ou liquide.

La matière est décomposée par le chlorate de potasse; on brûle la petite quantité d'hydrogène carboné qui se

produira par du deutoxide de cuivre qu'on peut chauffer hardiment, puisqu'on ne craint pas de déformer le tube. L'opération terminée, on chasse les gaz au moyen du chlorate de potasse disposé dans la culasse du tube. Comme on le voit, une seule pesée rigoureuse, celle de la matière à analyser, est nécessaire. Cette pesée sera toujours indispensable.

2°. Exemple d'une substance non azotée, volatile, solide ou liquide.

Placée dans un petit godet si elle est solide, dans une petite ampoule que l'on ferme à l'une de ses extrémités si elle est liquide, la substance est déposée entre deux couches d'oxide de cuivre; on la décompose par le feu, puis l'on dégage un courant d'oxigène qui, ici, a le double avantage de chasser les gaz et de brûler les dernières portions de carbone qui n'auraient pas été attaquées; car on conçoit qu'il doit s'en déposer sur les premières parties d'oxide qui ont passé à l'état métallique par l'action désoxigénante des premières portions de vapeur. Cette combustion imparfaite du carbone pourrait avoir lieu, même avec une substance fixe. C'est ainsi que tout dernièrement Mr C. Boullay, dans son analyse de l'acide ulmique, a rencontré les plus grandes difficultés à brûler tout le carbone par l'oxide de cuivre; il ajoute même que, quelque soin qu'il ait mis à préparer l'expérience, il a toujours lieu de se défier de cette cause d'erreur.

3°. Exemple d'une substance azotée, solide ou liquide, fixe ou volatile.

Pour une substance fixe, comportez-vous comme dans le premier exemple, en substituant le deutoxide de

cuivre au chlorate de potasse; de plus, faites précéder le tout d'une couche de cuivre métallique. Pour une substance volatile, agissez comme dans le deuxième exemple; employez aussi du cuivre métallique pour détruire l'acide ou l'oxide nitreux.

Détermination de l'hydrogène.

Jusqu'à cette époque, l'évaluation de l'hydrogène s'est faite par des considérations très-compliquées, ou, beaucoup plus simplement, par la proportion de l'eau produite. Jugeant que de petites erreurs dans les pesées de l'eau pouvaient en amener de grandes dans l'appréciation du volume de l'hydrogène, nous avons cherché à obtenir ce principe à l'état gazeux. Voici comment nous y sommes parvenus : nous recevons l'eau qui se forme sur de l'alliage d'antimoine et de potassium, d'abord à froid, puis à chaud. Cet alliage est grossièrement pulvérisé et mêlé avec du verre en poudre, ou, ce qui est mieux, avec du fluorure de calcium. Cette addition est nécessaire pour arracher à la potasse toute l'eau qu'elle retenait à l'état d'hydrate.

Exemple d'une substance non azotée ou azotée, fixe ou volatile.

On dispose le mélange analytique à peu près dans la moitié inférieure du tube; on étrangle celui-ci au-dessus du mélange, on introduit l'alliage de potassium, et on adapte un bouchon portant deux tubes; l'un est destiné à conduire les gaz dans un récipient, et l'autre est propre à amener de l'acide carbonique parfaitement sec. En calcinant au rouge le mélange analytique, les

gaz entraînent l'eau au-dessus de l'étranglement. La calcination étant finie, on enlève la partie inférieure du tube, en fondant avec une lampe ou un chalumeau sa partie étranglée. On achève la décomposition de l'eau qui a passé sur l'alliage, en fondant celui-ci de bas en haut, et on termine en faisant arriver de l'acide carbonique sec. Si on le veut, on peut, à la rigueur, disposer le tout dans un seul et même tube.

Pour juger de l'exactitude de ce procédé, nous avons analysé l'eau; voici les résultats de cette analyse :

eau.		l.		gr.		gr.
0,251	ont donné	0,314	ou	0,0280	, au lieu de	0,0279 ;
0,249		0,313		0,0279		0,0277 ;
0,350		0,430		0,0383		0,0389 ;
0,250		0,320		0,0285		0,0278.

Nous nous étions assurés, par plusieurs expériences, que 40 grammes d'alliage, pendant le temps nécessaire de le disposer, peut absorber une quantité d'eau capable de fournir de 0^{g},001 à 0^{g},0012. Cette erreur peut encore être moindre en n'employant que 25 à 30 grammes d'alliage pour 0,250 du corps à analyser : au reste, il est aisé à l'opérateur d'en tenir compte.

Détermination de l'azote.

Pour décomposer l'oxide et l'acide nitreux provenant des matières azotées, nous avons pris le fer en limaille, le sulfure de barium ou autre de la même classe; le deutoxide de fer, le charbon fortement calciné, ou bien encore le cuivre métallique très-divisé provenant de la réduction de son deutoxide par l'hydrogène. Sans cette

extrême division du cuivre, il est impossible quelquefois de décomposer tout l'acide ou l'oxide nitreux, ainsi que cela est arrivé à M. Sérullas, dans l'analyse du perchlorure de cyanogène. Lorsque la substance est fixe, on la mêle au deutoxide de cuivre; lorsqu'elle est volatile, on la place entre deux couches de cet oxide. Dans la culasse se trouve du bicarbonate de potasse, etc.

Détermination de l'oxigène.

La détermination de l'oxigène est celle qui présente le plus de difficultés. Elle peut s'effectuer en soustrayant du poids de la matière, celui des autres élémens déjà obtenus; la différence sera le poids de l'oxigène. Ce moyen, souvent assez exact, a toujours besoin d'une contre-épreuve à laquelle on arrivait par plusieurs moyens :

1°. On pesait le tube avant et après l'opération; la différence, déduction faite du poids de la matière organique, indiquait l'oxigène fourni par le deutoxide : or, en retranchant de l'acide carbonique et de l'eau l'oxigène cédé par l'oxide, on avait ainsi celui de la matière;

2°. Ou bien on calculait l'oxigène par l'évaluation du cuivre réduit;

3°. Ou encore par l'oxide non attaqué;

4°. Enfin, on arrivait au même résultat, en réoxidant le cuivre réduit, par de l'oxigène contenu dans deux gazomètres.

Pour nous, nous avons cherché à obtenir l'oxigène à l'état de gaz en l'unissant au carbone : pour cela, nous avons fait passer les produits de la décomposition sur un mélange d'un chlorure ou d'un fluo-chlorure métal-

lique et de charbon que nous portions à la chaleur rouge. Le succès n'a pas répondu à notre attente, la décomposition de l'eau n'était jamais complète. Nous avons été obligés d'avoir recours à un autre moyen; le suivant nous a réussi. Nous réoxidons l'oxide de cuivre, réduit par de l'oxigène que nous extrayons d'une quantité de chlorate bien connue. La désoxigénation du chlorate effectuée, nous forçons tout l'oxigène à sortir à l'aide de bi-carbonate disposé au fond du tube. Puisque l'on connaît la quantité de chlorate employé, ainsi que le carbone, l'hyrogène et l'azote de la substance soumise à l'analyse, en déterminant l'oxigène du chlorate qui n'a pas été brûlé, on a toutes les données nécessaires pour connaître l'oxigène cherché. Par l'action du feu sur 1 gramme de chlorate de potasse arrangé dans notre tube, nous avons obtenu $0^{l},2711$ d'oxigène; ce qui nous fit voir que la décomposition s'exécutait très-facilement et très-exactement.

En disposant notre appareil à peu près comme celui de MM. Gay-Lussac et Liebig, il peut servir à démontrer si un corps organique est neutre, oxigéné ou hydrogéné.

Détermination du soufre.

Dans le règne organique, il existe quelques substances dont le soufre fait partie constituante : albumine, acide sulfo-sinapique, etc. Pour apprécier ce cinquième élément sous forme gazeuse, nous le convertissons en acide sulfureux, en nous servant de peroxide de fer et de chlorate pour décomposer convenablement le sulfure de fer qui se forme. A l'aide du borax, il est facile de

s'assurer de la quantité d'acide sulfureux contenu dans le produit gazeux. Afin de juger de la bonté de ce procédé, nous avons fait des expériences sur $0^g,1$ de soufre fondu, mêlé avec du charbon, du sable et du peroxide de fer, etc.; nous avons obtenu pour moyenne, acide sulfureux $0^l,068$; la théorie indique $0^l,070$.

D'après l'exposé de tous ces essais, qui ont été répétés sur différentes matières organiques solides, liquides, azotées, non azotées, fixes ou volatiles, on peut voir qu'avec le même appareil on arrive toujours à déterminer chaque élément par la considération du volume d'un gaz simple ou composé, et qu'on écarte une multitude de conditions qui étaient indispensables. On conçoit aussi qu'il sera possible, dans une même opération, d'évaluer deux, trois et peut-être quatre élémens (l'hydrogène étant déduit de l'eau); mais, pour plus d'exactitude, nous ne nous attachons qu'à un seul, ou à deux tout au plus.

EXPÉRIENCES *sur la résistance du plomb à l'écrasement, et sur l'influence qu'a sur sa dureté une quantité inappréciable d'oxide.*

Par Mr G. CORIOLIS, ingénieur.

M. le directeur-général des Ponts et Chaussées ayant engagé les ingénieurs à chercher à remplacer les ponts à bascule par des moyens de pesage moins dispendieux, où l'on se bornerait, si cela était nécessaire, à ne peser qu'une roue, j'ai fait quelques expériences pour essayer d'évaluer de fortes pressions au moyen du degré d'écrasement d'un morceau de plomb placé dans une boîte en

fer convenablement disposée, sur laquelle une roue de voiture s'arrêterait pendant un instant assez court. D'une part, la difficulté d'obtenir des morceaux de plomb d'une nature bien homogène, et d'une autre, la trop grande influence qu'a sur le degré d'écrasement la durée de la pression, m'ont convaincu que ce mode ne pouvait être mis en pratique. Je ne donnerai donc pas ici le détail de l'appareil que j'avais disposé pour opérer l'écrasement d'une manière commode et régulière, et pour estimer ces écrasemens très-exactement; je vais seulement rapporter quelques résultats qui peuvent être de quelque intérêt dans les arts où l'on travaille le plomb.

Les morceaux de ce métal qu'on a soumis à l'écrasement étaient des cylindres de 24 millimètres de diamètre et de 19 millimètres de hauteur, pesant chacun de 100 à 101 grammes. L'échelle qui servait à mesurer les épaisseurs marquait 680 divisions avant l'écrasement, en sorte que chacune correspondait au 36e d'un millimètre : elles étaient rendues sensibles par un mode de mesure qui agrandissait l'épaisseur. On mettait le plomb à écraser entre deux plaques de fer formant une espèce de boîte, dans laquelle il pouvait s'élargir en s'écrasant. Le couvercle de cette boîte portait un bouton d'acier sur lequel la roue venait s'appuyer ; on enlevait celle-ci, et on la redescendait sur ce bouton au moyen d'un cric qu'on manœuvrait très-lentement.

Les principales influences à examiner étaient la nature du plomb, sa température, la durée de la station, et la manière plus ou moins lente d'amener la charge à appuyer sur la boîte; enfin, l'état des surfaces des plaques de fer entre lesquelles se faisait l'écrasement.

La difficulté des expériences consistait à séparer ces différentes influences; cela n'a pas été rigoureusement possible ; mais enfin on est parvenu à faire ressortir celles qui se rapportent à la nature du plomb.

Pour mettre d'abord de côté l'influence de la durée de la pression de la roue sur le plomb, j'ai commencé par ne la laisser en station sur la boîte que pendant une mi-

nute, mesurée très-exactement depuis le moment où le cric finissait de soutenir l'essieu jusqu'au moment où il commençait à agir pour l'enlever.

Afin de m'assurer ensuite qu'il ne résultait dans le mouvement de descente sur la boîte aucun choc qui eût trop d'influence sur les résultats, j'ai pris un morceau écrasé pendant une minute sous une charge de 1500 kil. par roue; son épaisseur primitive de 680 a été réduite à 459. J'ai remis ce plomb sous la roue pendant deux minutes, il s'est réduit à 418. J'en ai repris un autre, qui, sous la même charge, avait été réduit à 462 pendant une minute; je l'ai remis dans la boîte pour y subir cette charge pendant deux minutes, mais à huit reprises différentes d'un quart de minute chacune : ce dernier morceau de plomb avait donc eu à subir sept fois de plus que l'autre, la force vive de la descente de la voiture. Or, il n'a été réduit qu'à l'épaisseur de 399, ce qui ne ferait qu'une différence de 19 parties de l'échelle pour les sept chocs, ou d'environ 3 parties par choc. J'ai répété ce genre de comparaison à plusieurs reprises pour les charges les plus fortes qu'on ait à peser; et, après avoir trouvé des différences aussi peu sensibles, j'ai pu en conclure que les chocs plus ou moins forts dans les limites des précautions faciles à prendre ne donnaient pas de différences comparables à celles qui proviennent, comme on va le voir, de la nature du métal et du mode de fusion employés pour le couler dans le moule.

Pouvant déjà mettre de côté l'influence de la durée de la station et celle du choc par la descente de la roue, il ne restait plus que l'influence de la nature du plomb, de sa température, et celle de l'état des surfaces de la boîte. Je dirai de suite que, relativement à ces deux dernières, elles ont toujours disparu devant les autres. Dans les expériences qui suivent, j'ai employé le métal tantôt chauffé à 20° ou 30°, tantôt après l'avoir mis dans de la glace; je n'ai aperçu aucune différence qui ne fût masquée par celle de la nature du métal. On concevra assez facilement que la température ait en effet peu d'influence, si l'on fait attention que l'écrasement seul développait tant de chaleur qu'on pouvait à peine toucher

le plomb dans le moment où il venait d'être comprimé: cette chaleur dégagée devait par conséquent diminuer l'effet de la température primitive. En employant la boîte après avoir passé la lime sur les points qui touchaient le plomb, ou après leur avoir laissé prendre un peu de rouille, j'ai reconnu que le plus ou moins de poli des surfaces n'avait aucune influence qui ne fût couverte par celle de la nature du plomb. Je ne me suis donc plus attaché qu'à cette dernière.

Voici les résultats des expériences faites avec différentes espèces de plomb, d'abord pour la même charge, et ensuite pour des charges différentes.

La voiture se trouvant de niveau et bien également chargée sur les deux roues, la pression de chacune était la moitié du poids de la voiture qui avait été pesée sur un pont à bascule.

La durée des stations était d'une minute dans tous les écrasemens suivans :

Plomb du commerce pris en lingot, coulé sans précaution contre l'oxidation.

Charge de 1500 kil. par roue.

L'épaisseur primitive du cylindre était de 680 ; après l'écrasement, elle a été de 493, 492, 487, 491, 466, 546, 491, 494, 535, 465, 525, 475 ; moyenne 503.

Ce plomb présentant de trop grandes différences dans les épaisseurs, il a fallu renoncer à l'éprouver. J'ai repris du plomb pur, voici les résultats qu'il a fournis :

Plomb pauvre des monnaies, coulé sans précaution contre l'oxidation.

Charge de 1500 kil.

464, 471, 462, 459, 462, 463 ; moyenne 463.

Charge de 1824 kil.

335, 335, 337 ; moyenne 336.

Charge de 1950 kil.

341, 336, 337, 339, 331 ; moyenne 337.

Charge de 3175 kil.

294, 303, 303, 293, 292, 293, 293, 295 ; moyenne 296.

Il résulte de ces expériences que, la moyenne passant de 463 à 296 pour une surcharge de 1675, il y aurait à peu près 10 unités d'écrasement par 100 kil. entre les charges de 1500 kil. et de 3000 kil. Or, comme les variations pour une même pesée restent ici dans la limite de 12 unités, on pourrait entre 1500 et 3000 estimer les poids à 120 kil. près, en se servant du plomb que j'ai employé dans ces expériences.

En refondant ce même plomb, j'ai trouvé des différences très-sensibles par l'effet d'une seconde fusion.

Voici les résultats, toujours pour une station d'une minute.

Même plomb pauvre, plus mêlé d'oxide qu'aux premières expériences, parce qu'il avait été fondu une deuxième fois.

Charge de 1500 kil.

L'épaisseur primitive de 680 a été réduite à

487, 495, 492, 487, 483, 491, 495 ; moyenne 490.

Même plomb que ci-dessus, à diverses charges.

Poids de 1564 kil.	Épaisseur après l'écrasement.	485.
Poids de 1596	....	477.
Poids de 1688	....	471.

On voit qu'ici, pour la charge de 1500, le plomb qui avant cette seconde refonte avait été réduit à 463, ne l'était plus qu'à 490.

Pour mieux constater par des observations particulières les différences de dureté occasionées par la refonte, j'ai essayé d'empêcher la formation de l'oxide, en mettant fréquemment du suif et de la résine sur le plomb : mais il paraît que, comme ces substances brûlent rapidement, elles ne peuvent ni empêcher la formation de nouvel oxide, ni réduire celui qui pouvait déjà exister. En effet, j'ai encore trouvé de très-grandes différences à mesure que je refondais le même plomb. Voici les résultats :

Plomb revivifié du carbonate et fondu une première fois, en faisant usage assez fréquemment des désoxidans.

Charge de 1950 kil.

Le plomb ayant toujours l'épaisseur de 680, avant l'écrasement, était réduit à

336, 341, 325, 337, 339, 322; moyenne 333.

Le même plomb coulé une seconde fois, et contenant un peu plus d'oxide que dans l'expérience précédente, l'épaisseur sous la même charge a été réduite à

347, 349, 347, 352, 355, 363, 355, 344, 342, 341, 359; moyenne 351.

Le même plomb, coulé une troisième fois, et contenant encore un peu plus d'oxide, sous la même charge, a été réduit à

402, 369, 402, 365, 395, 408, 405, 419, 408, 404, 408; moyenne 398.

On voit donc que, malgré les désoxidans que j'avais employés, la dureté a été encore en augmentant à chaque nouvelle fonte du même plomb.

Afin de reconnaître si cet accroissement de dureté provenait réellement de la présence de l'oxide, j'ai repris les expériences en coulant du plomb sans lui laisser aucun contact avec l'air. Pour cela, ayant adapté des robinets de cuivre au fond des creusets, j'ai fondu, en entretenant la surface du plomb parfaitement recouverte d'une couche épaisse de pulverin de charbon. J'avais soin, en outre, de remuer le métal avec du bois pour faire revenir l'oxide à la surface, et pour le désoxider encore un peu en même temps. Le coulage s'est exécuté facilement par le robinet, sans laisser arriver la superficie du métal.

J'ai voulu voir en même temps si la température du métal, au moment de la fusion, avait de l'influence sur sa dureté; pour cela, j'ai fondu, dans chaque coulée, une moitié des morceaux au rouge-cerise, et l'autre moitié à la plus basse température possible. Voici les résultats :

Première coulée de plomb pur revivifié du carbonate, et coulé bien à couvert; la station étant toujours d'une minute.

Charge de 1760 kil.

L'épaisseur primitive de 680 a été réduite à

290, 303, 306, 312, 312, 302, 297, 314, 290, 297, 295, 295; moyenne 303.

Même plomb refondu une seconde fois, et soumis à la même charge :

307, 307, 313, 316, 318, 315, 316, 321, 315, 305, 315, 315, 315, 295, 301 ; moyenne 311.

Même plomb refondu une troisième fois, soumis à la même charge :

315, 295, 298, 305, 297, 305, 305, 295; moyenne 301.

Dans chaque coulée, la première moitié des épreuves portant sur du plomb coulé au rouge, on voit déjà qu'il ne résultait aucune influence sensible de cette température de la fusion. D'une coulée à l'autre, on voit qu'il n'y a plus d'augmentation de dureté, comme cela arrivait quand le plomb ne restait pas constamment à l'abri du contact de l'air. Ainsi, l'on ne doit attribuer les accroissemens de dureté observés dans les refontes successives, lorsque le plomb n'était pas couvert, qu'au peu d'oxide qui se forme par le contact de l'air.

On peut remarquer qu'à la première fonte, la dureté est déjà moindre que lorsqu'on coulait de superficie sans pouvoir entretenir une couche de charbon sur le métal. En effet, l'épaisseur moyenne pour le plomb coulé à couvert est de 303 pour un poids de 1760; tandis que, pour le même plomb pur, mais qui n'était pas constamment couvert pendant la fusion, et qui n'était pas coulé du fond du creuset, elle est de 333 pour un poids de 1950. Or, cette dernière charge aurait dû donner avec du plomb semblable à l'autre, une épaisseur d'environ 283 seulement; ainsi le plomb coulé à couvert était bien plus ductile.

Afin de voir si une minute était une durée convenable pour ne pas s'exposer à de trop fortes erreurs dans le poids par suite d'une erreur dans l'estimation du temps,

j'ai examiné avec plus de soin que je ne l'avais fait d'abord l'influence de la durée de la station. N'ayant plus à ma disposition le plomb refondu à couvert, j'ai été obligé de me servir de plomb coulé de superficie et une seconde fois. Voici les résultats :

Plomb pur coulé une seconde fois, sans être à couvert et mêlé d'un peu d'oxide.

Charge de 1500 kil.

Station	de	5″	506.
Id.	de	10	503.
Id.	de	15	502.
Id.	de	20	498.
Id.	de	25	501.
Id.	de	30	501.
Id.	de	35	499.
Id.	de	40	497.
Id.	de	45	491.
Id.	de	50	487.
Id.	de	55	483.
Id.	de	60	485.
Id.	de	65	483.
Id.	de	75	483.

On voit que vers une minute d'influence du temps commence à être peu sensible devant celle de la nature du plomb qui la contrarie.

Voici d'autres expériences analogues pour une plus forte charge.

Plomb pur, coulé une première fois sans être à couvert, et mêlé d'un peu d'oxide.

Charge de 1950 kil.

Station	de	30″	365.
Id.	de	45	331.
Id.	de	60	322.
Id.	de	75	321.
Id.	de	90	319.
Id.	de	120	313.

On voit, dans cette expérience comme dans les précédentes, qu'après une minute écoulée, dix secondes n'influeraient pas sur l'épaisseur de deux unités de l'échelle.

La marche de l'écrasement, pour des stations au delà de deux minutes, ne m'intéressait plus en ce qui concerne le pesage des voitures; mais il était curieux d'en prendre une idée. J'ai fait à ce sujet les expériences suivantes avec le plomb que j'avais alors à ma disposition.

Plomb pur, coulé une seconde fois sans être couvert.

Charge de 1950 kil.

Station	de 60″..........	355.
Id.	de 16′.........	299.

Plomb pur, coulé à couvert une première fois.

Charge de 1760 kil.

Station	d'une minute...	317.
Id.	de 1 heure....	245.
Id.	de 24 heures...	223.

Ainsi, on voit qu'après une heure le plomb est loin d'être arrivé à un état stable; il continue de s'écraser bien au delà de ce temps.

Je n'ai pas poussé plus loin ces expériences en ce qui concerne la possibilité de faire de l'écrasement du plomb un moyen de pesage.

Tout incomplètes qu'elles sont, elles ont néanmoins l'avantage de montrer qu'en fondant du plomb pendant le peu de temps qui suffit à la fusion, même en employant des désoxidations, la quantité inappréciable d'oxide qui se forme à la surface change sensiblement la dureté de la masse; et que, pour obtenir du plomb dont la ductilité ne soit pas altérée, il faut le fondre à couvert, en le tirant de fond sans qu'il cesse d'être à l'abri du contact de l'air.

te a été transformée en oxide. Cette transformation
nt lieu, dans ce mode d'opérer, par l'oxigène de l'air
ans qu'il se dégage une quantité notable d'hydro-
e, il paraît que l'on doit obtenir exactement la pro-
tion de carbone contenu dans la fonte. L'oxidation
ordinairement complète au bout de huit jours, quand
opère sur 10 gram. ; alors on réunit les liqueurs et
ésidus contenus dans les deux capsules, et l'on verse
s de l'acide muriatique pur : s'il restait quelques
les de fonte, il y aurait dégagement de gaz hydro-
nais ordinairement il ne s'en dégage qu'une
nsignifiante. On évapore à sec, et, en repre-
au aiguisée d'acide muriatique, on a pour
ange de silice et de charbon ; on dessèche
idu, on le pèse, et, en l'incinérant,
e, et la proportion du charbon par
, ainsi faite, a donné :

...	0,045 ;
.	0,030 ;
	0,002 ;
	0,002.
	0,079.

de manganèse.

au d'*Hayanges*,
le.

aux de Hayan-
que de la fonte
es laitiers qui

quatrième coulée du premier fondage qui a eu lieu dans l'usine. Elle est d'un gris clair, passant au truité, grenue, à grains moyens et serrés, parfaitement homogène et ne présentant aucune boursoufflure, très-dense, facile à limer, et s'aplatissant sensiblement sous le choc du marteau.

Elle se laisse très-facilement attaquer par les acides; quand elle a été réduite en limailles, elle fait promptement effervescence avec les acides étendus, et même avec l'acide acétique : cette propriété dépend probablement de ce qu'elle renferme une très-grande proportion de silicium. Quand on la traite par l'acide nitrique ou par l'acide sulfurique, elle ne donne que 0,01 à 0,013 de charbon; mais on l'analyse beaucoup plus exactement en employant l'action de l'acide acétique, en opérant de la manière suivante : On met une certaine quantité de limaille dans une capsule de porcelaine à fond plat, et l'on verse dessus de l'acide acétique étendu bien pur; il y a presque aussitôt dégagement de gaz hydrogène; mais, en décantant l'acide dans une autre capsule, le dégagement cesse bientôt, et la fonte s'oxide promptement par le contact de l'air, surtout si l'on a soin de l'humecter fréquemment avec de l'eau; elle devient d'un rouge de rouille, et, au bout d'un certain temps, elle s'agglomère; alors on la broie avec un pilon dans la capsule, on verse dessus l'acide acétique que l'on a conservé, on agite, on décante et on laisse le résidu exposé de nouveau au contact de l'air pendant un jour ou deux, puis on verse encore dessus l'acide acétique qui avait été décanté, et on réitère cette série d'opérations jusqu'à ce que l'on juge que toute la

fonte a été transformée en oxide. Cette transformation ayant lieu, dans ce mode d'opérer, par l'oxigène de l'air et sans qu'il se dégage une quantité notable d'hydrogène, il paraît que l'on doit obtenir exactement la proportion de carbone contenu dans la fonte. L'oxidation est ordinairement complète au bout de huit jours, quand on opère sur 10 gram. ; alors on réunit les liqueurs et les résidus contenus dans les deux capsules, et l'on verse dessus de l'acide muriatique pur : s'il restait quelques particules de fonte, il y aurait dégagement de gaz hydrogène ; mais ordinairement il ne s'en dégage qu'une quantité insignifiante. On évapore à sec, et, en reprenant par l'eau aiguisée d'acide muriatique, on a pour résidu un mélange de silice et de charbon ; on dessèche fortement ce résidu, on le pèse, et, en l'incinérant, on a la silice pure, et la proportion du charbon par différence. L'analyse, ainsi faite, a donné :

Silicium.....	0,045 ;
Charbon.....	0,030 ;
Soufre......	0,002 ;
Phosphore...	0,002.
	0,079.

On n'a pas trouvé la plus petite trace de manganèse.

3°. *Laitiers sulfureux du haut fourneau d'Hayanges, département de la Moselle.*

Le travail ordinaire des hauts fourneaux de Hayanges, alimentés par le coke, ne produit que de la fonte médiocre qui donne du fer cassant. Les laitiers qui

résultent de ce travail sont vitreux, d'un gris clair et translucides ; ils sont mêlés çà et là de quelques parties blanches, opaques, qui exhalent l'odeur sulfureuse sous l'insufflation de l'haleine : ces parties blanches forment quelquefois des nodules assez gros : elles sont essentiellement composées de sulfure de calcium. Ces laitiers sont très-facilement attaquables par les acides avec dégagement d'hydrogène. Un échantillon très-mélangé de parties blanches a donné à l'analyse :

Silice	0,466 ;	
Chaux	0,263 ;	
Alumine	0,188 ;	
Oxide de fer	0,018 ;	
Oxide de manganèse	0,026 ;	
Calcium	0,016	0,028.
Soufre	0,012	
	0,989.	

Il y a deux ans, on a essayé d'augmenter la proportion de la castine dans les mélanges, et l'on s'en est si bien trouvé qu'on a fini par la tripler. Ce changement a considérablement amélioré le travail : le fourneau est maintenant moins *chaud*, mais il produit toujours la même quantité de fonte, et celle-ci est de beaucoup meilleure qualité que lorsqu'on n'employait que la proportion ordinaire de castine ; elle est devenue grise et propre à confectionner toutes sortes d'objets de moulerie, et elle donne de meilleur fer qu'autrefois. Les laitiers coulent toujours bien : ils sont compactes, pierreux, sans mélange de parties vitreuses, homogènes, opaques, grisâtres dans la cassure, et d'un blanc mat à la surface. J'y ai trouvé :

Silice...............	0,335;	
Chaux.............	0,410;	
Magnésie............	0,010;	
Alumine.............	0,190;	
Oxide de fer..........	0,010;	
Oxide de manganèse...	0,010;	
Calcium.............	0,013	} 0,23.
Soufre..............	0,010	
	0,988.	

Le sulfure de calcium y est intimement mêlé, et ne s'y trouve pas en amas comme dans les anciens laitiers.

Pour doser le soufre, on a employé deux procédés: 1° on a fondu le laitier avec du nitre, en chauffant fortement dans un creuset de platine; 2° on l'a chauffé à la chaleur blanche après l'avoir mélangé avec un tiers de son poids de peroxide de manganèse; on l'a traité ensuite par l'acide muriatique, et l'on a dosé l'acide sulfurique. On pourrait encore verser de l'acide muriatique sur du peroxide de manganèse, chauffer légèrement jusqu'à ce que l'odeur de chlore soit très-sensible; puis introduire le laitier porphyrisé dans la liqueur, et chauffer graduellement jusqu'à l'ébullition : tout le soufre serait ainsi transformé en acide sulfurique par le chlore.

4°. *Laitier d'un fourneau à la Wilkinson.*

Les fourneaux dits à la *Wilkinson* sont des fourneaux à manches dans lesquels on fait fondre la fonte en morceaux pour l'épurer et la mouler. Les laitiers qui coulent en même temps sont vitreux, d'un vert jaunâtre ou vert bouteille, et translucides; ils contiennent toujours en

mélange beaucoup de débris de pierres, des fragmens de charbon, et des grenailles de fonte. La partie vitreuse pure d'un laitier provenant de l'usine des Capucins, à Paris, a été trouvée composée de :

Silice..................	0,570 ;
Chaux..................	0,112 ;
Magnésie................	0,058 ;
Alumine.................	0,082 ,
Protoxide de fer..........	0,094 ;
Protoxide de manganèse...	0,068.
	0,984.

Ce laitier fond très-bien sans addition au creuset brasqué, et produit 0,072 de fonte.

On voit, par cette analyse, que les laitiers des fourneaux à la Wilkinson diffèrent peu des laitiers des hauts fourneaux, et par conséquent que la température est à peu près la même dans ces deux sortes de fourneaux.

5°. *Scories de forges à la Catalane.*

Aux forges d'Ax, département de l'Arriége, où l'on traite les minerais très-manganésifères de Vic-Dessos, les premières scories qui coulent dans une opération sont noires et très-boursoufflées ; elles contiennent :

Silice..................	0,311 ;
Protoxide de fer..........	0,314 ;
Protoxide de manganèse....	0,274 ;
Chaux..................	0,032 ;
Magnésie................	0,024 ;
Alumine.................	0,036.
	0,991.

Dans l'usine de Ria près de Prades, département des Pyrénées orientales, les scories qui coulent par le trou de Chio, vers le milieu d'une opération, sont composées de :

Silice..................	0,287 ;
Protoxide de fer.........	0,636 ;
Protoxide de manganèse...	0,008 ;
Chaux.................	0,026 ;
Magnésie...............	0,002 ;
Alumine...............	0,016.
	0,975.

On en obtient, vers la fin de l'opération, qui contiennent encore beaucoup plus de fer, puisqu'il y en a qui produisent jusqu'à 0,60 de fonte à l'essai.

Les scories d'Ax sont, au contraire, les plus pauvres en fer que l'on ait encore observées dans les forges catalanes; mais aussi elles contiennent beaucoup d'oxide de manganèse, qui sature la silice et lui donne autant de fusibilité que pourrait le faire le protoxide de fer.

6°. *Alliage de zinc et de fer.*

Lorsqu'on fait fondre le zinc brut dans des chaudières de fonte, pour en séparer l'oxide et les diverses impuretés dont il est mécaniquement mélangé, et pour le couler ensuite en plaques, il corrode peu à peu les chaudières; et, au bout d'un certain temps, on détache du fond de celles-ci un alliage de zinc et de fer, qui n'est pas propre à être employé dans les arts, et que l'on soumet à la distillation comme le minerai, afin d'en extraire du zinc pur. Cet alliage est formé de couches mamelon-

nées concentriques, à texture cristalline, éclatante; il est très-cassant, très-dur et moins fusible que le zinc pur. Il se dissout aisément dans l'acide nitrique étendu, et laisse un résidu micacé, métalloïde, qui est de la plombagine pure. Cette plombagine provient sans aucun doute de la fonte dissoute par le zinc. Un semblable alliage provenant de la grande usine de M. Mosselman, à Liége, a été trouvé composé de :

Zinc.........	0,9476;
Fer..........	0,0500;
Plombagine...	0,0024.
	1,0000.

7°. *Cuivre rouge de Suisse.*

Ce cuivre m'a été remis par le propriétaire d'une grande usine française qui aurait désiré trouver le moyen d'en préparer d'aussi parfait, et qui me l'a donné comme étant très-remarquable par sa malléabilité et par son extrême douceur. Il venait de Suisse; mais on ignorait par quel procédé il avait été obtenu. En le traitant par les acides, on n'a pu en extraire que des traces de fer et une petite quantité de sels de potasse et de chaux : or, comme on ne peut pas supposer que la potasse et la chaux s'y trouvent en nature, on est forcé d'admettre que ce sont les radicaux métalliques de ces oxides qui y existent en alliage. On trouve alors pour résultat de l'analyse :

Potassium...	0,0038;
Calcium.....	0,0033;
Fer........	0,0017.
	0,0088.

Le mélange du fer est plus propre à altérer qu'à améliorer la quantité du cuivre ; il faut donc que la grande malléabilité de celui que l'on a examiné provienne des métaux alcalins, et, s'il en est ainsi, il est très-probable que le potassium seul produirait le même effet. Il conviendrait de faire des expériences en grand à ce sujet : cela serait très-facile aux propriétaires de nos grandes affineries de cuivre. Il suffirait sans doute de fondre le cuivre, déjà affiné au four à réverbère, dans des creusets avec une petite quantité de tartre, ou avec du charbon arrosé par une dissolution de carbonate de potasse. Il est très-vraisemblable que l'on suit un procédé analogue en Suisse; du moins est-il certain qu'en général, lorsque l'on veut se procurer du cuivre très-doux pour confectionner les parties délicates des machines, on le fait fondre dans des creusets à travers des morceaux de charbon.

8°. *Alliage de cuivre anglais.*

Cet alliage a été importé d'Angleterre pendant quelques années, parceque, ne connaissant pas sa composition, on ne savait pas le préparer chez nous : on l'imite très-bien maintenant; on s'en sert pour faire les lames au moyen desquelles on enlève l'excès de couleur des cylindres à imprimer dans la fabrication des toiles peintes. Il a la couleur et l'aspect du laiton ordinaire, mais il est plus dur et plus raide. Il contient :

Cuivre...	0,800 ;
Zinc.....	0,105 ;
Etain....	0,080.
	0,985.

On peut le considérer comme un mélange de laiton et de bronze.

9°. *Scories provenant de l'affinage du cuivre du Pérou dans l'usine de Vienne, département de l'Isère.*

En affinant du cuivre du Pérou au four à réverbère, M. Frère Jean a recueilli dans ses usines des grandes masses de scories remarquables par la facilité avec laquelle elles cristallisent. Ces scories ressemblent beaucoup à celles que l'on observe dans les forges. Elles sont d'un noir métalloïde, à cassure lamelleuse dans deux sens, et très-éclatantes dans les fractures : tous les morceaux sont recouverts de cristaux en lames carrées, terminées par des biseaux, assez grandes mais très-minces ; d'après l'examen qu'en a fait M. Dufresnoy, leur forme est exactement la même que celle du pyroxène : la plupart des lames sont transparentes et d'un jaune-brun ; leur poussière est d'un gris blond-sale. Ces scories sont très-fortement magnétiques et facilement attaquables par les acides.

Elles ont donné à l'analyse :

Protoxide de fer.....	0,582	oxigène	132 ;
Protoxide de cuivre..	0,020		2 ;
Silice.............	0,384		200 ;
Alumine...........	0,014		6.
	1,000.		

On voit que, quoique ces scories aient la même forme cristalline que le pyroxène, leur composition ne se rapporte pas exactement à celle de ce minéral, et qu'elles renferment un excès notable d'oxide de fer. Cependant le

résultat de l'analyse a été vérifié par la voie sèche. On peut faire l'essai sans autre addition que 0,20 de carbonate de chaux, mais alors il faut prendre de grandes précautions et opérer dans des creusets très-grands pour réussir, parce que la fusion est accompagnée d'un boursoufflement considérable :

10 gr. scories..................			10g,00,
1 marbre..... = chaux.......			0 ,56
			10 ,56
ont donné : fonte....	4g,22	total..	9 ,28.
scorie...	5 ,06		
chaux ajoutée......	0 ,56	oxigène	1 ,28.
autres substances...	4 ,50.		

La fonte était grise et douce; la scorie était bien fondue, à grandes bulles, à cassure conchoïde, luisante, opaque, d'un beau vert-olive marbré de bleu, et elle contenait çà et là de très-petites grenailles de fonte, ce qui prouve qu'elle n'avait pas été extrêmement fluide : sa couleur prouve d'ailleurs qu'elle devait contenir une certaine quantité d'oxide de fer combiné. En ajoutant à la fois 0,50 de marbre et 0,08 d'alumine pure, l'essai se fait plus facilement et plus exactement, et l'on obtient 0,47 de fonte, çà et là tachée de cuivre, et une scorie vitreuse, transparente et d'un vert très-pâle ; le produit en métal correspond exactement avec le résultat de l'analyse humide.

10°. *Scories provenant de la* poussée *des matières d'or et d'argent.*

Dans les établissemens où l'on sépare l'or de l'argent par le moyen de l'acide sulfurique concentré, on commence par amener les matières que l'on a à traiter à ne contenir qu'une certaine proportion *minimum* de cuivre, 0,04 à 0,05 tout au plus, parce que l'expérience a appris que, lorsque la proportion de ce métal est plus forte, la grande quantité de sulfate de cuivre qui se forme, sel qui n'est pas soluble dans l'acide sulfurique concentré, empâte l'alliage et arrête l'action de l'acide. L'opération par laquelle on enrichit les matières que l'on doit soumettre au départ se nomme *poussée*. Voici comment on l'exécute : on chauffe les lingots jusqu'au rouge, et, en les frappant dans cet état, on les réduit aisément en morceaux très-petits ; on introduit ces morceaux dans des creusets avec un dixième de leur poids de nitre, et on chauffe graduellement jusqu'à pleine fusion dans un fourneau à vent : on coule la matière fondue dans une lingotière, on remet sur-le-champ le creuset au feu, on le remplit et on recommence une nouvelle opération. Les scories deviennent liquides et nagent sur l'alliage; les ouvriers les désignent sous le nom de *litharges;* elles sont compactes, d'un brun rouge pâle et terne. Lorsqu'on les laisse exposées à l'air, elles en attirent promptement l'humidité : broyées dans l'eau, elles abandonnent peu à peu toute la potasse qu'elles contiennent en combinaison. Comme elles sont souvent mélangées de grenailles, pour en avoir d'aussi pures que possible, j'en ai réduit en poudre très-fine que j'ai délayée dans beaucoup d'eau, j'ai décanté la liqueur trouble sur un filtre,

j'ai bien lavé le dépôt et je l'ai fait sécher à une douce chaleur. Je me suis servi d'un échantillon que j'avais recueilli moi-même dans l'établissement de Belleville, appartenant à M. Lebel.

Ces scories sont très-riches en argent : celles que j'ai examinées ont donné, à l'essai, 0,0864 de ce métal. Lorsqu'on les traite par un acide oxigéné quelconque, autre que l'acide nitrique, une grande partie du cuivre se dissout et se trouve dans la liqueur à l'état de deutoxide, et l'argent se trouve en totalité dans le résidu à l'état métallique; l'acide nitrique, au contraire, dissout tout le cuivre et tout l'argent avec dégagement de gaz nitreux. On pourrait croire, d'après ces faits, que l'argent n'est que disséminé à l'état métallique dans les scories; mais la manière dont celles-ci se comportent avec l'acide muriatique prouve qu'il n'en est pas ainsi : en effet, elles se dissolvent promptement et presque en totalité dans cet acide, et si on lave le résidu avec le même acide étendu d'eau, il ne reste que l'argent; mais il n'est pas en totalité à l'état métallique, il y en a une partie à l'état de chlorure, et l'on peut aisément déterminer la proportion relative du métal et du chlorure par le moyen de l'ammoniaque qui ne dissout que ce dernier; or, le chlorure ne peut provenir que de l'oxide contenu dans les scories. Lorsqu'on traite celles-ci par un acide oxigéné, l'argent ne reste pas dans la liqueur, parce qu'il est immédiatement réduit et précipité par le protoxide de cuivre, qui est la substance dominante dans les scories. J'ai trouvé, dans l'échantillon que j'ai analysé, 0,0434 au moins d'argent combiné à l'état d'oxide, et 0,0430 tout au plus d'argent métallique disséminé en particules indiscernables.

Comme l'argent pur n'est pas attaquable par le nitre, il est très-probable que, dans l'opération de la *poussée*, il n'est oxidé que par l'action du deutoxide de cuivre, dont il se produit une certaine quantité, soit à la faveur du contact de l'air, soit parce que le nitre se trouve çà et là en excès.

Le meilleur parti qu'on puisse tirer des *litharges*, est de les employer pour saturer l'excès d'acide des dissolutions de sulfate d'argent qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur les alliages que l'on soumet au départ ; c'est ce que fait M. Lebel : de cette manière, non-seulement on extrait tout l'argent contenu dans les litharges, mais encore on économise une partie du cuivre métallique qui est nécessaire pour précipiter l'argent de son sulfate, puisque le protoxide produit le même effet en se suroxidant aux dépens de l'argent qu'il réduit.

Dans quelques usines, on broie les litharges avec les débris des creusets, et on les *tourne* avec du mercure; on en sépare, par ce moyen, tout l'argent qui s'y trouve à l'état métallique : mais l'expérience prouve que l'oxide ne se réduit pas et se trouve en totalité dans le résidu : aussi fond-on ceux-ci au fourneau à manche avec d'autres matières, pour en extraire du cuivre argentifère, que l'on emploie ensuite à précipiter l'argent. J'ai trouvé, dans un résidu de *litharge tournée* provenant de l'usine de M. Guichard, située rue Chapon, n° 14 :

Mélange de protoxide et de deutoxide de cuivre.	0,590 ;
Oxide d'argent............................	0,040 ;
Argile (débris de creuset).................	0,170 ;
Oxide de fer et alumine....................	0,070 ;
Carbonate de potasse.......................	0,015 ;
Eau..	0,115.
	1,000.

Quand on traite ce résidu par l'acide muriatique, il se forme une dissolution brune-verdâtre qui contient beaucoup de protochlorure de cuivre; en lavant la partie insoluble avec de l'ammoniaque, il se dissout du chlorure d'argent, et en faisant bouillir ensuite l'argile, qui reste non dissoute, avec de l'acide nitrique pur, on ne peut en extraire que des traces d'argent; cela prouve que la presque totalité de ce métal se trouve dans la matière à l'état d'oxide.

La grande quantité de sulfate de cuivre qui se produit dans les ateliers de départ fait que ce sel est tombé à vil prix, et qu'on trouve très-difficilement à le vendre. On pourrait s'en servir en remplacement du nitre dans l'opération de la poussée; j'en ai fait l'essai, qui a parfaitement réussi; le sel oxide par l'oxigène que l'acide sulfurique abandonne, en se transformant en acide sulfureux, et par celui que cède le deutoxide de cuivre en passant à l'état de protoxide. Lorsqu'on chauffe 3 at. de cuivre rouge avec 1 at. de sulfate de cuivre, on a du protoxide pur en masse scoriforme ramollie, mais assez difficilement fusible; mais, si l'on substitue un alliage d'argent et de cuivre au cuivre pur, les scories se fondent complètement, parce qu'elles contiennent de l'oxide

Sur *l'Oxamide*, *matière qui se rapproche de quelques substances animales.*

Par Mr J. Dumas.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 31 mai 1830.)

La nouvelle matière qui fait l'objet de cet écrit mériterait à peine l'attention des chimistes par ses propriétés, si son étude attentive ne m'avait conduit à établir un principe d'observation que je crois nouveau, et qui me semble destiné à jouer un grand rôle dans l'étude des substances animales. En effet, quand on traite les substances animales par la potasse, il s'en dégage de l'ammoniaque; mais tous les chimistes savent que ce dégagement n'est pas aussi instantané que si l'on traitait un sel ammoniacal par cette base. Bien au contraire, il faut, si l'on opère sur une quantité un peu forte de matière animale, plusieurs heures d'ébullition soutenue pour chasser l'ammoniaque, même quand a soin d'employer un grand excès de potasse concentrée. Cette circonstance permet de penser que dans les substances animales l'azote et l'hydrogène ne sont pas unis et combinés sous forme d'ammoniaque. Toutefois, ceci ne constitue pas une preuve directe, et l'on pourrait opposer à ce fait des faits non moins certains qui en atténueraient la valeur. En outre, si on admet que l'azote et l'hydrogène, sous une forme quelconque, préexistent dans les matières animales, et que la potasse les détermine à s'unir sous forme d'ammoniaque, on pourra se trouver encore dans l'erreur, car rien ne prouve qu'il

l'acide oxalique dans le traitement des matières organiques par la potasse.

Quand on soumet l'oxalate d'ammoniaque à la distillation, cette substance éprouve un mode de décomposition que je n'ai jamais observé dans aucune matière organique. Elle perd de l'eau d'abord, et ses cristaux deviennent opaques; puis la matière fond et bouillonne, mais seulement dans les portions qui reçoivent plus immédiatement l'impression du feu. Les parties qui fondent se détruisent et disparaissent rapidement, en sorte que la masse conserve son aspect primitif, et qu'il faut examiner l'opération de très-près, pour apercevoir les couches minces de matière en fusion. La distillation achevée, on trouve quelques traces d'un produit charbonneux très-léger dans la cornue. Tout le reste s'est volatilisé.

Dans le récipient, on trouve de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque. Cette eau tient en suspension une matière floconneuse, d'un blanc sale. Le col de la cornue présente ordinairement des cristaux de carbonate d'ammoniaque, et en outre un épais dépôt d'une matière d'un blanc sale. Ce dépôt, ainsi que la matière que l'eau tient en suspension, sont l'un et l'autre la nouvelle matière ou l'*oxamide*. Pour l'isoler, on délaie le tout dans l'eau; on jette sur un filtre, et on lave à grande eau. L'oxamide est insoluble ou à peine soluble à froid; elle reste sur le filtre.

Pendant tout le cours de la distillation, il se dégage des gaz; mais ces gaz varient de nature. Au commencement, on obtient de l'ammoniaque; bientôt après, de l'acide carbonique, et par suite du carbonate d'ammo-

niaque, qui se dissout en partie dans l'eau, qui cristallise en partie dans le récipient, et qui se dépose même en cristaux dans les premières cloches, où il se forme évidemment, à mesure que l'acide carbonique s'y mêle à l'ammoniaque déjà dégagé. A l'acide carbonique, se trouve mêlé de l'oxide de carbone d'abord en grande quantité en apparence; mais cela tient à ce que l'ammoniaque dégagée s'empare de l'acide carbonique et laisse l'oxide de carbone; car, lorsque l'ammoniaque est saturée, on les rencontre presque à volumes égaux. Enfin, à ces deux gaz qui se dégagent seuls pendant quelque temps se mêle du cyanogène en quantités variables vers la fin de la distillation.

La distillation de l'oxalate d'ammoniaque fournit donc de l'ammoniaque, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, du gaz carbonique, de l'oxide de carbone, du cyanogène et de l'oxamide. L'oxamide forme une assez faible portion des produits, car de 100 parties d'oxalate d'ammoniaque, on en obtient 4 ou 5 d'oxamide seulement.

Pour montrer combien les notions que la science possède sur ces sortes de réactions sont vagues et confuses, il me suffira de rapprocher ces résultats de ceux qui se trouvent dans tous les livres. En général, on admet que cette distillation donne du carbonate d'ammoniaque, un sublimé d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque, et qu'il reste un résidu charbonneux. L'oxamide a été prise pour de l'acide oxalique ou de l'oxalate d'ammoniaque; ce qui est difficile à comprendre, puisque ce corps n'est pas sensiblement soluble dans l'eau froide.

L'oxamide se présente sous forme de plaques confusément cristallisées, ou bien sous celle d'une poussière

grenue. Çà et là, elle est tachée de traces jaunâtres ou brunes, produites par une substance analogue à l'acide azulmique. Broyée et bien lavée, elle offre une poudre d'un blanc sale, qui ressemble à l'acide urique et qui n'a ni odeur, ni saveur, ni action sur les papiers réactifs.

L'oxamide est volatile. Mise dans un tube ouvert et chauffée doucement, elle se volatilise bientôt et vient cristalliser confusément, ou se déposer en poussière sur les parois du tube. Mais, si l'on place l'oxamide dans une cornue et qu'on essaye de la distiller, elle se comporte tout autrement. La masse fond et bouillonne dans les parties voisines du feu, mais n'entre jamais en fusion complète. L'oxamide se sublime en partie, mais une portion se détruit en donnant du cyanogène.

Il reste un charbon brun très-volumineux et excessivement léger.

A froid, l'oxamide n'est pas sensiblement soluble dans l'eau. A 100°, elle s'y dissout et s'en dépose par le refroidissement, sans altération, sous forme de flocons qui présentent une apparence cristalline confuse.

Je n'insisterai pas sur les autres propriétés de l'oxamide; elles peuvent se déduire de celles qui m'ont servi à déterminer sa composition.

L'oxamide étant une substance azotée, j'ai dû rechercher d'abord le rapport de l'azote au carbone. Nous avons donné pour cette détermination, M. Pelletier et moi, à l'occasion de l'analyse des alcalis végétaux, une méthode qui vient d'être critiquée récemment par M. Liebig. La juste confiance que méritent les opinions de cet habile chimiste, me fait un devoir d'exposer ici les faits que

j'ai eu l'occasion d'observer sur ce sujet, à diverses reprises.

Nous avions dit, M. Pelletier et moi, que, pour déterminer exactement le rapport de l'azote au carbone, il fallait placer deux mélanges d'oxide de cuivre et de la matière à analyser, l'un au fond du tube, l'autre un peu en avant. En premier lieu, nous décomposions le mélange du fond, et les gaz qui en provenaient servaient à expulser l'air des tubes. Le mélange placé en avant, décomposé à son tour, fournissait des gaz purs, au moyen desquels on déterminait le rapport entre l'acide carbonique et l'azote.

M. Liebig préfère l'emploi d'un procédé qu'il a employé conjointement avec M. Gay-Lussac. Il consiste à faire le vide dans l'appareil avant la décomposition. Il est évident que ce procédé est bon, mais je crois que le nôtre n'est pas plus mauvais, et il est certainement plus commode.

En effet, M. Liebig trouve que, dans la morphine, le rapport de l'azote au carbone est de 1 : 32; c'est exactement celui que nous avons trouvé aussi pour la morphine préparée par la magnésie. A la vérité, en préparant la morphine par la potasse, nous avons trouvé le rapport de 1 : 28; mais est-il bien prouvé que cette différence provient du mode d'analyse, et que le procédé de préparation y est étranger?

Quoi qu'il en soit, voici des faits de nature à convaincre M. Liebig, et en même temps une explication des anomalies qu'il a rencontrées dans l'application de notre procédé.

J'ai déterminé le rapport de l'azote au carbone dans

l'oxamide, en faisant usage du procédé que j'ai toujours employé, et que nous avons fait connaître M. Pelletier et moi. Ce rapport est exactement le même que dans le cyanogène, c'est-à-dire que, pour deux volumes d'acide carbonique, il y en a un d'azote.

Après avoir expulsé l'air des vases, au moyen de la combustion du premier mélange, j'ai procédé à la décomposition du second, et j'en ai recueilli les gaz dans diverses éprouvettes. Pour 100 d'azote, une a donné 214 d'acide carbonique, une autre 202, et toutes des rapports différens.

J'ai refait l'expérience de nouveau, et j'ai eu, en fractionnant les gaz, des mélanges qui, pour 100 d'azote, contenaient 300 d'acide carbonique.

Ces discordances, qui, selon moi, sont de la même nature que celles dont M. Liebig a fait la remarque à l'occasion de son analyse de l'acide hyppurique, ne tiennent pas à l'air des tubes, comme il l'a supposé, mais se rapportent à une cause plus difficile à saisir. Ici, en effet, ce n'est pas l'azote qui est en excès, c'est l'acide carbonique. A la vérité, à côté des cloches qui contenaient l'acide carbonique en excès, j'en avais d'autres où l'azote dominait à son tour; mais les rapports que j'ai cités démontrent que l'air des tubes n'est pour rien dans toutes ces variations (1).

Plusieurs fois, j'ai observé de telles anomalies; depuis

---

(1) Les derniers gaz présentent presque toujours cet excès d'azote. Je présume que c'est sur eux que M. Liebig a opéré dans son analyse de l'acide hyppurique, parce qu'il a cru qu'ils étaient plus purs que les premiers.

long-temps je les indique dans mes cours publics. Elles m'ont paru tenir à la combustion même de la matière qui s'opère inégalement, ce qui fait dominer tantôt l'acide carbonique, tantôt l'azote. Peut-être la matière donne-t-elle naissance à de l'ammoniaque, et par suite à de l'azoture de cuivre. Ce qu'il y a d'assuré, c'est que l'analyse du gaz faite sur des fractions donne presque toujours des résultats inexacts. Je l'avais vu plusieurs fois, mais j'ai voulu m'en convaincre de nouveau, avant de répondre à l'observation de M. Liebig.

Pour éviter cette cause d'erreur, il faut recueillir dans un seul vase tous les gaz résultant de la combustion de la matière, et déterminer sur ceux-ci le rapport de l'azote au carbone.

En opérant de cette manière, j'ai trouvé pour l'oxamide :

Acide carbonique...	52	50,6 ;
Azote.............	26	25,4 ;

c'est-à-dire, le rapport de 2 : 1, avec une exactitude qui ne peut être surpassée par aucun procédé, quel qu'il puisse être.

L'analyse faite ensuite, en ce qui concerne l'azote et le carbone (1), par les procédés ordinaires, m'a fourni les résultats suivans :

---

(1) Voici les nombres relatifs à l'une des expériences : on en a fait une autre avec de l'oxamide d'une distillation différente ; les résultats ont été les mêmes, à un demi-centimètre cube près.

0g,300 oxamide, séchés à 100°, ont donné 249 centim. cub. de gaz humide à 20° et 0,753.

Carbone.....	26,95	pour 100 parties.
Azote.......	31,67	

J'ai déterminé l'oxigène et l'hydrogène par des procédés tout-à-fait rigoureux, et dont je ferai voir que l'on peut rendre l'application sinon générale, au moins assez fréquente dans les analyses organiques.

Mise en contact avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, l'oxamide ne paraît rien fournir à la température ordinaire; mais, à l'aide de la chaleur, elle se dissout d'abord, puis laisse dégager des gaz en abondance. Ceux-ci, recueillis avec soin, ne m'ont offert que de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone, sans la moindre trace de cyanogène. Voici le rapport trouvé entre les deux gaz :

Acide carbonique.....	33,5	37 ;
Oxide de carbone.....	33,5	37.

Il s'est donc formé de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone dans le rapport de 1 : 1.

Pour retrouver l'azote, il fallait examiner le résidu. L'acide sulfurique employé fut donc étendu d'eau, puis saturé par la potasse. Un dégagement considérable d'ammoniaque se fit bientôt sentir. Il s'était donc formé du sulfate d'ammoniaque.

Il résulte de là que l'oxamide, sous l'influence de l'acide sulfurique, forme de l'ammoniaque qui se combine à l'acide sulfurique de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone qui se dégagent.

Je me suis assuré qu'il ne se dégage ni acide sulfureux, ni gaz hydrogène.

Traitée par des dissolutions concentrées de potasse en

grand excès, et à l'aide d'une ébullition prolongée, l'oxamide dégage de l'ammoniaque en abondance. Le résidu, saturé par l'acide nitrique, précipite les sels de chaux et de plomb, comme l'oxalate de potasse. Le dépôt formé dans les sels de plomb a été mis sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on l'a traité par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure étant séparé, on a évaporé la liqueur, et celle-ci a fourni des cristaux d'acide oxalique.

Il se forme donc, par la potasse, de l'oxalate de potasse et de l'ammoniaque.

J'ai voulu m'assurer si, outre l'acide oxalique, il ne se produisait pas d'acide carbonique. En conséquence, j'ai soumis une certaine quantité d'oxamide à l'action d'une dissolution de potasse dont j'avais déterminé très-soigneusement la teneur en acide carbonique. Après la réaction, elle m'a offert très-exactement la même quantité d'acide carbonique qu'avant.

De tels résultats m'ont paru, je l'avoue, de nature à établir que le produit sur lequel j'opérais n'était autre chose que de l'oxalate d'ammoniaque dans un état particulier analogue aux pyrophosphates. Comme, dans tous les cas, le produit eût mérité l'attention, j'ai cherché, par tous les moyens possibles, à trancher la question.

L'oxalate d'ammoniaque est soluble à froid; l'oxamide ne l'est pas sensiblement. L'oxalate se décompose au feu; l'oxamide est volatile. L'oxalate décompose les sels de chaux; une dissolution bouillante d'oxamide est sans action sur eux. Voilà des différences sans doute, mais ces propriétés pourraient se rencontrer dans le pyroxalate.

D'un autre côté, la potasse transforme l'oxamide en oxalate de potasse et ammoniaque; telle serait sans aucun doute son action sur l'oxalate d'ammoniaque. L'acide sulfurique transforme l'oxamide en sulfate d'ammoniaque, acide carbonique et oxide de carbone; telle pourrait être aussi son action sur l'oxalate d'ammoniaque. Voilà, il faut l'avouer, des ressemblances capables en apparence de décider la question.

Pour lever toutes les incertitudes, j'ai comparé la composition de l'oxalate d'ammoniaque supposé sec avec celle de l'oxamide, par des moyens qui ne peuvent, je pense, laisser aucun doute sur les résultats.

Dans l'oxamide, on trouve que le carbone est à l'azote dans le rapport de 2 : 1. Il en est de même de l'oxalate d'ammoniaque.

100 parties d'oxamide en contiennent 26,95 de carbone. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 22,6. Je ne crois pas qu'on puisse faire une erreur aussi forte sur cette détermination.

100 parties d'oxamide en contiennent 31,67 d'azote. 100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec n'en contiennent que 26,6.

J'ai déterminé exactement la quantité d'ammoniaque qui peut s'extraire par la potasse de 100 p. d'oxamide. Pour cela, j'ai placé la matière au fond d'un tube, et par-dessus quelques fragmens de verre; j'ai rempli le tube de morceaux de potasse, et j'ai recourbé celui-ci de manière qu'il pût s'engager sous une cloche pleine de mercure. En chauffant quelques-uns des fragmens de potasse, je les ai fondus, et j'ai fait arriver la potasse sur l'oxamide. Le gaz ammoniaque dégagé a été recueilli;

on y a joint tout celui qui restait dans le tube, et on en a soustrait l'air de l'appareil.

100 parties d'oxalate d'ammoniaque sec auraient donné 32 d'ammoniaque. De 100 parties d'oxamide, j'en ai retiré 35 de ce gaz.

Enfin, en admettant que l'oxalate d'ammoniaque sec pût se transformer en sulfate d'ammoniaque, en acide carbonique et en oxide de carbone, on en retirerait de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone à volumes égaux. Tel est aussi le rapport entre ces deux gaz avec l'oxamide.

Mais 100 parties d'oxalate d'ammoniaque devraient donner :

41,4 acide carbonique ;
26,3 oxide de carbone ;

67,7 ;

et l'oxamide en a fourni, dans plusieurs opérations (1) :

Acide carbonique...	49,25 ;
Oxide de carbone...	31,45.
	80,70.

Les traitemens par l'acide sulfurique ont été faits dans

(1) Dans une d'elles, 0,200 d'oxamide ont donné 109 centim. cub. de gaz à 16° c. et 0,765. Les gaz étaient humides.

En calculant le carbone d'après ces résultats, on trouve 26,95 de carbone pour 100 d'oxamide, ce qui confirme l'analyse par l'oxide de cuivre.

des tubes adaptés à l'appareil, au moyen duquel on mesure les gaz dans les analyses organiques.

On retire donc de 100 parties d'oxamide :

26,95 carbone ;
31,67 azote ;
54,70 oxigène ;
6,30 hydrogène.

119,62.

Pour corriger ce résultat, il faut le ramener en atomes. Il est clair, d'après ce qui précède, que l'oxamide fournit de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone en proportions telles que 100 parties d'oxamide en formeraient 120 d'oxalate d'ammoniaque sec. Celui-ci est représenté par

4 vol. de carbone ;
3 vol. d'oxigène ;
6 vol. d'hydrogène ;
2 vol. d'azote.

L'acide sulfurique et la potasse n'ont pu donner ni l'un ni l'autre du carbone ou de l'azote ; mais ils ont pu l'un et l'autre donner de l'oxigène et de l'hydrogène par l'eau qu'ils contiennent. Si nous admettons qu'il en est ainsi, il faut retrancher des produits obtenus 19,62 d'oxigène et d'hydrogène dans les rapports de l'eau : il reste ainsi :

26,95 carbone ;
31,67 azote ;
36,79 oxigène ;
4,59 hydrogène.

100,00 oxamide.

Ces nombres coïncident, pour ainsi dire, avec les suivans :

RECHERCHES *sur la composition chimique des* VERRES *employés dans les arts.*

PAR Mr J. DUMAS.

LES verres sont si bien connus des chimistes, quant à leur nature générale, et leur composition semble susceptible de telles variations, que l'on a été conduit à laisser de côté l'analyse de ces corps. J'ai éprouvé le besoin de me rendre compte de leur nature précise quand j'ai voulu en tracer l'histoire dans le second volume de mon *Traité de Chimie appliquée aux arts*. Cette circonstance m'a engagé dans une série de recherches qui exigera encore beaucoup d'analyses pour être terminée. En effet, j'ai eu à m'occuper de l'analyse des verres ordinaires, de celle des verres antiques, de celle des verres colorés, et enfin de celle des verres dévitrifiés. Ces analyses présentent, pour les arts, un intérêt qui est évident; mais il est permis de croire qu'elles ne seront pas sans profit pour la chimie générale elle-même, et en particulier pour la théorie des silicates.

Ce Mémoire est destiné à faire connaître la composition générale des verres, et à montrer ses rapports, soit avec la théorie générale de la chimie, soit avec les procédés mis en usage pour leur fabrication.

Dans les arts, ou peut distinguer les verres suivans :

1°. *Verre soluble*. C'est un simple silicate, à base de potasse ou de soude;

2°. *Verre de Bohéme*. C'est un silicate double de potasse et de chaux;

3°. *Crown-glass*. C'est une variété de verre de Bohême;

4°. *Verre à vitres*. En France, c'est presque toujours un verre à base de soude et de chaux ;

5°. *Verre à glaces*. C'est une variété de verre à vitres ;

6°. *Verre à bouteilles*. C'est un silicate de chaux, d'alumine, d'oxide de fer, et de potasse ou de soude ;

7°. *Cristal*. C'est un silicate à base de potasse et de protoxide de plomb ;

8°. *Flint-glass*. Variété de cristal plus riche en protoxide de plomb ;

9°. *Strass*. Variété de cristal encore plus riche en protoxide de plomb.

Je vais examiner successivement chacune de ces variétés de verre, et faire connaître leur composition, ainsi que les circonstances remarquables que j'ai pu observer sur leur compte.

Verre soluble.

Sous ce nom, M. Fuchs a désigné, dans ces derniers temps, une variété de verre qui ne contient que de la silice et de la potasse, ou bien de la silice et de la soude. Ce verre possède la propriété curieuse de se dissoudre dans l'eau bouillante, et d'être, au contraire, peu attaquable par l'eau froide. Ses dissolutions, exposées à l'air, s'y dessèchent, et forment une sorte de vernis qui n'en attire pas plus l'humidité que les verres ordinaires ; de là, le seul usage que le verre soluble présente, son application sur les corps que l'on veut rendre incombustibles. M. Fuchs s'est servi avec succès du verre soluble dans les constructions du théâtre de Munich. Il serait à désirer qu'on en fît l'essai à Paris,

car le verre soluble paraît offrir toutes les conditions nécessaires, c'est-à-dire qu'il rend très-bien les bois et les étoffes incombustibles, qu'il n'attire pas l'humidité de l'air, et qu'il n'agit pas sur les peintures, pourvu qu'on l'emploie avec les précautions indiquées par l'inventeur.

D'après M. Fuchs, le verre soluble à base de potasse est formé de

Silice	70	= 36,33	oxigène.
Potasse	30	= 5,08	*id.*
	100.		

C'est donc un atome de potasse pour sept de silice, en admettant, comme je l'ai supposé (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIII, p. 368), que la silice ne contient qu'un seul atome d'oxigène. En effet, on aurait ainsi :

7 at. silice	= 1348,	ou bien	69,88 ;
1 at. potasse	= 587		30,12.
	1935		100,00.

Le verre soluble constitue un hydrate défini qui reste quand ses dissolutions sont exposées à l'air et qu'elles s'y dessèchent. Cet hydrate, dont l'existence joue sans doute un grand rôle dans les propriétés du verre soluble, est formé de

Silice.....	62	= 31	oxigène ;
Potasse....	26	= 4,4	} 15,0 *id.*
Eau.....	12	= 10,6	}
	100.		

Il paraît que dans cet hydrate, si l'on ajoute l'oxigène de la potasse et celui de l'eau, le total forme à peu près la moitié de l'oxigène de la silice.

On peut se procurer un verre soluble à base de soude; mais alors il faut, d'après M. Fuchs, y faire entrer autant de soude que l'autre contient de potasse, malgré la différence qui existe entre les capacités de saturation de ces deux bases. On a donc ainsi pour le verre soluble à base de soude :

Silice.....	70	=	36,33 oxigène;
Soude.....	30	=	7,65 *id.*
	100.		

ou bien un atome de soude pour cinq atomes de silice, en partant des données mentionnées plus haut.

Les résultats que je viens de rappeler sont conformes à l'idée généralement admise sur la nature des verres. On est assez d'accord aujourd'hui pour les regarder comme des mélanges indéfinis de divers silicates définis. Sans vouloir trancher cette question d'une manière trop absolue, je ferai remarquer seulement ici que le verre fait dans des creusets argileux contient toujours de l'alumine, que cette alumine y joue le rôle de base, et que la grande quantité d'oxigène qu'elle contient change complètement les rapports apparens qu'on vient d'indiquer. On en sera convaincu par les résultats de l'analyse suivante :

M. Bontems m'a remis, pour la collection de l'École polytechnique, quatre échantillons d'un verre à base de soude, provenant d'expériences tentées, à la belle verrerie de Choisy, sur la fabrication du crown-glass. Ce

verre avait été préparé avec 100 parties de sable et 40 parties d'hydrate de soude. On avait pour objet, dans cet essai, de s'assurer si, par un refroidissement lent, ce verre éprouvait la dévitrification que l'on observe si souvent sur les verres qui renferment de la chaux. On fondit le mélange et on le refroidit brusquement ; il avait la transparence ordinaire du verre. On le fit fondre une seconde fois, mais on eut soin de l'exposer à un refroidissement très-lent ; le verre devint opaque, grumeleux et rempli de points cristallins. On le reprit à cet état, et on lui rendit sa transparence par une nouvelle fusion et un refroidissement brusque. Enfin, ce dernier produit, fondu à son tour et refroidi lentement, fournit encore du verre dévitrifié. Ces quatre verres m'ont offert sensiblement la même composition, ce qui tient à ce que la dévitrification s'y est opérée d'une manière imparfaite, et que les cristaux auxquels elle a donné naissance sont restés noyés dans une grande quantité de verre non dévitrifié.

N° 1. Verre transparent.	Silice......	76,4 ;
	Alumine...	2,0 ;
	Soude.....	21,6.
		100,0.
N° 2. Le précédent dévitrifié.	Silice....	76,1 ;
	Alumine.	1,5 ;
	Soude...	22,4.
		100,0.
N° 3. Le précédent vitrifié.	Silice....	76,8 ;
	Alumine.	2,5 ;
	Soude...	20,7.
		100,0.

N° 4. Le précédent dévitrifié.

Silice....	76,0 ;
Alumine.	2,7 ;
Soude...	21,3.
	100,0.

On ne remarque pas que ces quatre fusions aient fait subir au verre des variations décidées. Toutefois, on sait que la soude peut se volatiliser dans les fours de verrerie, et la présence de l'alumine dans ces verres nous fait voir que le creuset a été attaqué, circonstance que l'examen des creusets de verrerie établit du reste suffisamment. Sans attacher trop d'importance à ce résultat, on peut remarquer cependant, que le verre dont il est question est doué d'une composition à peu près définie. En effet, il renferme, en prenant la moyenne de ces quatre analyses :

Silice.....	76,3 =	39,6 oxigène.	
Alumine...	2,2 =	1,0	} = 6,5 *id.*
Soude.....	21,5 =	5,5	

On voit, par là, que, si l'on considère la silice et la soude, le rapport de l'oxigène entre elles sera de 7 : 1 ; mais que, si l'on tient compte de l'alumine, il devient de 6 : 1 très-exactement. Les analyses précédentes de M. Fuchs sont donc bonnes pour la pratique, mais insuffisantes pour la théorie de la vitrification que M. Fuchs n'avait pas en vue, du reste.

Le rôle de l'alumine dans les verres ne saurait être négligé. Si, comme cela paraît probable, elle intervient pour ramener le verre à une composition définie, et telle pour le cas des verres simples qu'ils arrivent à l'état de sex-silicates ou de quadri-silicates, on concevra faci-

lement que le creuset pourra être plus ou moins attaqué, selon que le dosage entre la silice et la base alcaline se rapprochera plus ou moins de cette proportion définie.

Dans les verres ordinaires, le rapport de 1 : 6 entre l'oxigène des bases et celui de la silice est rare ; mais le rapport de 1 : 4, ou à peu près, me paraît fréquent, comme on va le voir.

Verre de Bohême.

Cette belle variété de verre, si remarquable par la pureté de sa teinte que l'on n'a jamais pu imiter avec les verres à base de soude, m'a présenté la composition suivante :

Silice.....	69,4	= 36 oxig.	
Alumine...	9,6	= 4,48	
Chaux....	9,2	= 2,57	9,04.
Potasse....	11,8	= 1,99	
	100,0.		

Le verre que j'ai analysé provenait d'un verre à pied de fabrication ancienne. Il est probable que d'autres échantillons donneraient d'autres résultats ; mais j'ai lieu de penser que le rapport entre l'oxigène de la silice et celui des bases serait toujours voisin de 4 : 1, qui est celui que l'analyse précédente indique. Je n'ai pas tenu compte de quelques traces d'oxides de fer ou de manganèse, parce qu'elles étaient presque inappréciables ; mais il est des verres de Bohême dont la couleur violacée ou jaunâtre indique la présence de ces oxides en quantités notables. Il est probable que la dose d'alumine serait rarement trouvée aussi forte.

Crown-Glass.

Pour avoir une analyse utile du crown-glass, il fallait la faire sur un échantillon bien défini. Je me suis adressé à M. Cauchoix, qui a bien voulu me confier des verres éprouvés, soit en crown, soit en flint, et en particulier un crown-glass de fabrication allemande, que cet habile opticien considère comme étant d'une qualité supérieure.

Ce crown a donné les résultats suivans :

Silice.....	62,8	= 32,6 oxig.	
Alumine...	2,6	= 1,2	= 8,4.
Chaux....	12,5	= 3,5	
Potasse....	22,1	= 3,7	
	100,0.		

On n'a pas séparé de l'alumine, qui était très-blanche, quelques traces d'oxide de fer ou de manganèse.

Nous retrouvons encore ici le rapport de 1:4 entre l'oxigène des bases et celui de la silice, mais il se présente en outre une circonstance particulière. L'oxigène de la chaux et celui de la potasse sont sensiblement égaux : de telle sorte que la composition de ce crown-glass peut être représentée exactement par

1 at. potasse	= 588,	ou bien	23,8 ;
1 at. chaux	= 356		14,3 ;
4 at. silice	= 1540		61,9.
	2484		100,0.

Dans ce calcul, on fait abstraction de l'alumine. Cependant il pourrait arriver que le sable employé

contînt lui-même de l'alumine; et, dans ce cas, quelle qu'en fût la dose, il faudrait en tenir compte et diminuer proportionnellement la dose des bases employées pour faire le verre. Les sables alumineux, les calcaires magnésiens sont des causes de trouble dans les dosages qui doivent fixer l'attention des verriers.

Je répète, à l'égard du crown, ce que j'ai dit au sujet du verre de Bohême. Sa composition varie sans doute, mais il n'en est pas moins remarquable qu'un crown qui satisfait au plus haut degré l'opticien, soit en même temps un composé défini presque aussi exact que certaines espèces minérales.

Verre à vitres.

J'ai analysé un assez grand nombre de verres à vitres éprouvés par leur emploi, dans l'atelier de peinture sur verre, qui existe maintenant à la manufacture royale de Sèvres.

Dans la plupart des verreries, on fait aujourd'hui le verre en fondant ensemble 100 parties de sable, 30 à 40 parties de carbonate de soude sec et 30 à 40 parties de carbonate de chaux. On substitue le sulfate de soude au carbonate, poids pour poids, depuis que les verriers jouissent du bénéfice de l'ordonnance du 17 juillet 1826. Il paraît que l'on trouve quelque avantage dans le mélange à poids à peu près égaux de sulfate et de carbonate. Quand le sable est pur, ainsi que le carbonate de chaux, ces verres ne peuvent varier qu'en ce qui concerne les proportions relatives de soude et de chaux. C'est ce que l'analyse prouve. Voici, en effet, la composition

de quatre variétés de verre à vitres de fabriques différentes.

Ces quatre verres sont ici rangés par ordre à l'égard de la saturation. Quant à leurs propriétés physiques, on observe que le n° 2 raie tous les autres ; le n° 4 n'en raie aucun. Cet ordre est également celui de leur fusibilité, qui a été reconnue par la déformation plus ou moins complète que les lames éprouvent quand on les chauffe ensemble dans la même moufle.

Verre tendre.

N° 1.	Silice....	69,65	= 36,21 oxigène.	
	Alumine.	1,82	= 0,85	
	Chaux...	13,31	= 3,72	= 8,45 × 4 = 33,80
	Soude...	15,22	= 3,88	ox. de la silice 2,41 en excès.
		100,00		

Verre dur.

N° 2.	Silice....	69,25	= 36,69 oxigène.	
	Alumine.	2,20	= 1,02	
	Chaux...	17,25	= 4,83	= 8,72 × 4 = 34,88
	Soude...	11,30	= 2,87	ox. de la silice 1,81 en excès.
		100,00		

Verre tendre.

N° 3.	Silice....	68,55	= 35,60 oxigène.	
	Alumine.	2,40	= 1,12	
	Chaux...	16,17	= 4,52	= 8,92 × 4 = 35,68
	Soude...	12,88	= 3,28	ox. de la silice 0,08 en moins.
		100,00		

Verre très-tendre.

N° 4.	Silice....	68,65	= 35,60	
	Alumine.	4,00	= 1,86	
	Chaux...	9,65	= 2,70	= 9,06 × 4 = 36,24
	Soude...	17,70	= 4,50	ox. de la silice 0,64 en moins.
		100,00		

Dans ces quatre verres à vitres, les rapports entre la silice et les bases sont les mêmes, à de légères variations près. Ce sont, comme on voit, des mélanges de quadri-silicate de soude et de quadri-silicate de chaux avec plus ou moins de silicate d'alumine. Quoiqu'on ait admis que toutes les bases soient ici à l'état de quadri-silicates, le silicate d'alumine, qui fait partie des verres, paraît être souvent le tri-silicate. C'est ce qui semble résulter au moins des analyses suivantes :

Verre tendre.

N° 5.	Silice...	68,5 =	35,5 oxigène.		
	Alumine.	10,0 =	4,6 *id.* × 3		= 13,8
	Chaux...	7,8 =	2,1 *id.*	} = 5,6 × 4	= 22,4
	Soude...	13,7 =	3,5 *id.*		
		100,0			36,2.

Verre dur.

N° 6.	Silice...	68,0 =	35,3 oxigène.		
	Alumine.	7,6 =	3,6 × 3		= 10,8
	Chaux...	14,3 =	4,0	} = 6,5 × 4	= 26,0
	Soude...	10,1 =	2,5		
		100,0			36,8.

Le verre n° 6 est plus dur et moins fusible que tous les précédens. Le n° 5 est plus dur que le n° 4, moins dur que le n° 6, et d'une dureté analogue à celle des n°s 1 et 3 : c'est donc la base alcaline, dont la proportion détermine le rang à l'égard de ces deux propriétés. Les trois autres élémens apportent sans doute chacun quelques modifications spécifiques, mais la différence entre eux est trop faible pour être appréciée.

Dans un verre à vitres de fabrication anglaise, qui m'avait été donné par M. Bontems, j'ai trouvé :

N° 7.	Silice....	69,0 = 35,8		
	Alumine.	7,4 = 3,4 × 3		= 10,2
	Chaux...	12,5 = 3,4	} 6,2 × 4	= 24,8
	Soude....	11,1 = 2,8		
		100,0		35,0.

Par toutes ses propriétés physiques, ce dernier verre se rapproche beaucoup du n° 6.

Dans la fabrication du verre à vitres, il se forme souvent des cristallisations décrites par Keir, Pajot Descharmes, Fleuriau de Bellevue, Dartigues, Guyton-Morveau, mais dont personne n'a cherché, à ma connaissance, à déterminer la composition. Les verriers, ayant observé que ces cristallisations étaient plus fréquentes dans les verres trop calcaires, ont cru qu'elles étaient produites par la chaux qui se séparait du verre. Cette opinion, répétée dans plusieurs ouvrages sérieux, ne mérite pas le plus léger examen.

Berthollet, dans sa *Statique chimique*, a donné la véritable loi de ce phénomène. Voici le passage que cet illustre chimiste a consacré au développement de son opinion, que les analyses ont confirmée de manière à ne pas laisser la moindre incertitude à ce sujet :

« Lorsque le verre est maintenu en fusion, il se « forme, au fond du creuset, des cristaux qui ont été « observés par Keir ; cette cristallisation a sans doute « beaucoup de rapport avec celle qui a lieu dans un « liquide ; il serait intéressant d'examiner les propor- « tions des substances qui composent ces cristaux, et « de les comparer avec celles du verre dont elles pro- « viennent, et qui doivent former une combinaison « plus fusible, afin que l'arrangement symétrique des

« molécules cristallines puisse s'opérer dans un liquide, « comme celui des sels. » (*Statique chimique*, t. II, p. 327.)

Il existe, dans le cabinet de l'École polytechnique, une masse de verre blanc, évidemment détachée d'un fond de creuset. A la surface, se trouve une croûte opaque, blanche, cristallisée en aiguilles et d'une épaisseur régulière de quelques millimètres. Tout le reste de la masse est d'une parfaite transparence, mais on observe dans l'intérieur de celle-ci une foule de prismes blancs et opaques, semblables à la croûte extérieure, tantôt isolés, tantôt accolés par groupes de deux, trois, quatre, etc., formant des étoiles, tantôt plus nombreux encore, et formant alors des sphéroïdes.

Voici l'analyse des deux sortes de verre que renferme ce morceau :

	Portion transparente.		Portion cristallisée.	
Silice .	64,7=33,6 ox.		68,2=35,39 ox.	
Alum..	3,5= 1,6 *id.*	10,1	4,9= 2,28 *id.*	=9,45
Chaux.	12,0= 3,3 *id.*		12,0= 3,36 *id.*	
Soude.	19,8= 5,2 *id.*		14,9= 3,81 *id.*	
	100,0		100,0.	

Il est évident que la soude s'est séparée en quantité considérable du verre, au moment de la cristallisation. Il ne l'est pas moins que, tandis qu'on ne trouve aucune relation simple entre les élémens du verre transparent, on observe au contraire, dans le verre cristallisé, une composition nette et bien définie ; car l'oxigène de l'alumine est à peu près le tiers de celui de la soude et de la chaux réunies, et l'oxigène de ces trois bases se trouve

assez exactement avec celui de la silice, dans le rapport nécessaire pour former un tri-silicate d'alumine et des quadri-silicates de chaux et de soude. En effet, on a :

$$
\begin{array}{r}
2{,}28 \times 3 = 6{,}84 \\
\left.\begin{array}{r} 3{,}36 \\ 3{,}81 \end{array}\right\} = 7{,}17 \times 4 = \underline{28{,}68} \\
35{,}52,
\end{array}
$$

quantité qui équivaut à celle qui représente l'oxigène de la silice à très-peu près. Ces cristaux renferment donc un atome de tri-silicate d'alumine et neuf atomes de quadri-silicate de chaux ou de soude. Ils ont, du reste, à peu près la composition du verre à vitres ordinaire, et doivent leur opacité, sans aucun doute, à l'état d'agrégation des aiguilles dont ils sont formés.

La théorie de Berthollet n'avait en vue que l'espèce particulière de dévitrification dont je viens de parler. Il serait hasardé de s'en servir pour expliquer les effets de la dévitrification opérée par le procédé de Réaumur. Je reviendrai plus tard sur celle-ci.

Je crois, sans pouvoir l'affirmer, que les cristallisations du verre à vitres doivent varier de composition, et que celle-ci dépend de la composition du verre qui se dévitrifie et de la lenteur du refroidissement.

Verre à glaces.

Ce verre contient ordinairement de la silice, de la chaux et de la soude, comme le verre à vitres, mais dans des proportions bien différentes.

Dans une analyse de beau verre à glaces, j'ai trouvé :

Silice......	75,9 =	39,4 oxigène.	
Alumine...	2,8 =	1,3	6,7 × 6 = 40,2 oxig.
Chaux.....	3,8 =	1,0	
Soude.....	17,5 =	4,4	
	100,0.		

Quoiqu'ici l'oxigène des bases soit bien sensiblement le sixième de l'oxigène de la silice, je ne pense pas que le verre à glaces présente toujours ce rapport.

Voici, en effet, une autre analyse faite sur un verre à glaces qui était moins coloré que le précédent, et qui contenait de la potasse.

Silice.....	73,85 =	38,4 oxigène.		
Alumine..	3,50 =	1,63 × 3		= 4,89
Chaux....	5,60 =	1,56	5,57 × 6	= 33,42
Soude....	12,05 =	3,09		
Potasse...	5,50 =	0,92		38,31
	100,50.			

Nous trouvons donc ici l'alumine à l'état de trisilicate, comme dans quelques-uns des verres précédens. Le verre à glaces est, de tous les verres du commerce, celui qui se rapproche le plus du verre soluble.

Verre à bouteilles.

Je donne ici l'analyse de deux verres à bouteilles.

Silice......	53,55..............		= 27,6 oxigène.
Alumine...	6,01 = 2,8	= 4,5 × 2 = 9,0	= 27,2
Oxide de fer.	5,74 = 1,7		
Chaux.....	29,22 = 8,2	= 9,1 × 2 = 18,2	
Potasse....	5,48 = 0,9		
	100,00.		

Ce verre, fabriqué à Sèvres, ne se dévitrifie qu'avec beaucoup de difficulté ; et, après cette opération, il offre une masse laiteuse, mais sans l'apparence soyeuse et cristalline dans la cassure qui s'observe toujours dans le verre bien dévitrifié par le procédé de Réaumur.

Voici l'analyse d'un autre verre à bouteilles qui se dévitrifie, au contraire, très-facilement, et qui offre toujours cette cassure cristalline et soyeuse :

Silice......	45,6.................		= 23,66 ox.
Alumine...	14,0 = 6,58	8,50 × 1	= 25,78
Oxide de fer.	6,2 = 1,92		
Chaux.....	28,1 = 7,64	8,64 × 2	
Potasse.....	6,1 = 1,00		
	100,0.		

Dans le premier de ces deux verres, toutes les bases sont à l'état de bi-silicates. Dans le second, les bases alcalines conservent cet état de saturation ; mais l'alumine et l'oxide de fer sont à l'état de silicates simples.

On rencontre souvent, au fond des creusets des verreries à bouteilles, des globules métalliques dans lesquels il y a une proportion d'or très-considérable. C'est presque de l'or pur. Ce fait est connu de tous les fabricans, et la plupart d'entre eux l'expliquent, en supposant que cet or provient de bijoux égarés dans les cendres qu'ils emploient. Cette supposition me paraît peu vraisemblable. J'ai déjà rassemblé quelques échantillons de ce genre, et j'espère m'en procurer d'autres. Leur analyse pourra jeter quelque jour sur une question dont la solution serait de nature à intéresser les géologues, si l'on parvenait à prouver que les cendres n'entrent pour rien dans la production de ces globules.

Cristal.

M. Berthier a publié l'analyse du cristal de Vonêche fait à la houille. Il y a trouvé :

N° 1. Silice..........	61,0 =	....	31,7 oxig.
Oxide de plomb.	33,0 =	2,3 × 8 =	18,4
Potasse........	6,0 =	1,0 × 12 =	12,0
	100,0		30,4.

Dans un échantillon d'origine inconnue, j'ai trouvé :

N° 2. Silice.....	56,0 =	.... =	29,06 oxig.
Oxide de pl.	32,5 =	2,25 × 6.... =	13,50
Potasse....	8,9 = 1,50	} 2,22 × 8 =	17,76
Chaux....	2,6 = 0,72		
	100,0.		31,26.

On voit par ces deux analyses que l'état de saturation du cristal est tout l'opposé de celui du verre à bouteilles. Le cristal est de tous les composés vitreux, celui dans lequel l'oxigène de la silice est à l'oxigène des bases dans le rapport le plus élevé. Dans le cristal que j'ai analysé, la silice contient sept fois l'oxigène des bases ; et dans celui qu'a analysé M. Berthier, elle contient neuf fois l'oxigène des bases ; mais je regarde comme plus vraisemblable que les silicates n'y sont point au même état de saturation, et que le partage s'est établi, comme on le voit dans les calculs.

Voici, d'après M. Faraday, l'analyse d'un cristal de fabrication anglaise :

N° 3.	Silice.........	51,93 = ...	26,93 oxig.
	Oxide de plomb.	33,28 = 2,3 *id.*	} 4,6 × 6 = 27,6.
	Potasse.......	13,67 = 2,3 *id.*	
		98,88.	

Dans ce cristal, la potasse et l'oxide de plomb contiennent les mêmes quantités d'oxigène, et ces deux bases sont l'une et l'autre à l'état de sexsilicate. M. Faraday pense, et avec raison, que ce cristal contient trop de potasse. En général, l'oxide de plomb est d'autant mieux défendu que l'oxigène de la silice est dans un rapport plus élevé. D'où il suit qu'entre les trois cristaux qui précèdent, c'est le n° 1 qui est le meilleur, et le n° 3 qui est le plus mauvais. Celui que j'ai analysé est d'une qualité moyenne.

M. Berthier n'avait pas indiqué d'alumine dans le cristal qu'il a soumis à l'analyse. L'absence de cette matière que j'ai toujours observée dans les verres à dose plus ou moins forte, m'avait surpris ; mais j'avais supposé que M. Berthier avait cru pouvoir en négliger quelques traces. Je m'attendais donc à trouver de l'alumine dans le cristal que j'ai analysé ; mais, après avoir séparé la silice et l'oxide de plomb, j'ai traité les liqueurs par l'ammoniaque en excès, sans qu'elles se soient troublées. Par l'évaporation, il s'y est pourtant formé un léger dépôt. Celui-ci, recueilli, formait tout au plus 6 millièmes du poids du cristal employé, et paraissait formé tout entier d'oxide de manganèse.

Ainsi, nous n'avons point trouvé d'alumine, ni M. Berthier ni moi, dans le cristal, et néanmoins cette base doit s'y rencontrer. Il suffit, pour en être convaincu, de voir l'énorme corrosion que les creusets éprouvent. Il est

probable que nous aurons pris l'un et l'autre du cristal fabriqué au commencement du travail.

Tous les auteurs qui ont écrit sur la verrerie, ont parlé de l'évaporation que les alcalis éprouvent pendant la fabrication du verre. J'ai moi-même partagé cette opinion, que je regarde encore comme vraie dans certaines limites. Mais, si les alcalis s'évaporent, cela tient sans doute à leur mauvais dosage; car, pour tous les verres bien dosés, la perte n'est pas sensible. En général, je crois que dans les dosages il convient de mettre la quantité de base que l'on veut conserver dans le verre et pas plus.

Les deux analyses du cristal qu'on vient de voir, comparées avec le dosage ordinaire du cristal sur lequel il n'y a pas la moindre incertitude, suffisent pour montrer que l'évaporation de la potasse est insensible.

Le cristal se fabrique avec 300 de sable, 200 de minium, et 95 ou 100 de carbonate de potasse sec. On met moins de potasse en hiver et davantage en été, à cause de la différence notable que le tirage des fourneaux présente dans ces deux saisons. Voici les proportions du cristal calculées d'après ces deux dosages, en supposant qu'il n'y ait aucune perte :

Silice............	57,4	57
Oxide de plomb...	36,3	36
Potasse...........	6,3	7
	100,0	100.

Ces résultats correspondent assez bien avec les deux analyses, et mettent hors de doute que la perte de la potasse est nulle dans la fabrication du cristal.

A la vérité, comme le cristal se fabrique en creusets couverts quand on emploie la houille comme combustible, et que les analyses citées plus haut, ainsi que les dosages calculés, se rapportent à ce système de fabrication, on pourrait penser que la fabrication en creusets ouverts donnerait d'autres résultats. Il n'en est rien. L'analyse du verre à vitres, comparée au dosage suivi maintenant dans les bonnes fabriques, met hors de doute que dans la fonte de ce verre la perte en potasse n'est pas appréciable.

Je crois donc que, pour toute espèce de verre, le travail ordinaire de la fabrication ne donne lieu à aucune perte notable d'alcali, et que, par conséquent, le dosage doit toujours être établi d'après l'analyse du verre qu'il s'agit de produire.

Je ne prétends pas que les alcalis ne peuvent point se volatiliser; mais je pense que cette évaporation n'est considérable qu'autant qu'ils ont été employés à trop forte dose. Encore faut-il, sans doute, bien plus de temps qu'on ne l'a supposé pour qu'une quantité sensible d'alcali ait disparu du verre. L'excès d'alcali doit bien plus tôt faciliter l'érosion du creuset, celui-ci fournissant la silice nécessaire pour le saturer.

Flint-glass.

Cette espèce de verre diffère essentiellement du cristal ordinaire, sinon pour la nature, au moins pour l'état de saturation des élémens, et pour les quantités relatives de silicate de plomb et de silicate de potasse.

Voici la composition du flint-glass de M. Guinand :

Silice.	42,5 ;
Alumine.	1,8 ;
Oxide de plomb.	43,5 ;
Chaux.	0,5 ;
Potasse.	11,7 ;
Acide arsénique.	trace.
	100,0.

Si on représente cette composition par deux atomes de silicate de potasse et trois atomes de silicate de plomb, en admettant que l'oxigène des bases soit à celui de la silice dans le rapport de 1 : 4, dans l'un et l'autre de ces silicates, on trouve la composition suivante :

2 at. potasse.	= 1179	ou bien	12,6 ;
3 at. oxide de plomb. . .	= 4183		45,5 ;
20 at. silice.	= 3852		41,9.
1 at. flint-glass.	= 9214		100,0.

Comme on voit, le résultat de l'analyse, abstraction faite de l'alumine, de la chaux et de l'acide arsénique, se trouve, autant qu'il convient, en harmonie avec le résultat calculé.

Je n'ai pas essayé de doser l'arsenic que je suppose à l'état d'arséniate, mais il se trouve en quantité très-sensible dans ce flint. Lorsqu'on vient à calciner le sulfure de plomb avec de l'acide nitrique pour le transformer en sulfate, et qu'on le pousse au rouge, il s'en dégage des vapeurs arsénicales très-manifestes.

Il paraît que Guinand suivait, dans sa fabrication, des proportions très-exactes ; car l'analyse de son flint, que

M. Faraday vient de publier, coïncide avec la mienne. Ce célèbre chimiste y a trouvé :

Silice.............	44,8 ;
Oxide de plomb....	43,5 ;
Potasse...........	11,7.
	100,0.

L'échantillon que j'ai analysé m'avait été remis par M. Cauchoix. J'en avais communiqué l'analyse à M. Bontems, il y a déjà plusieurs mois, dans l'espoir de lui être utile dans ses recherches sur la fabrication du flint-glass en grand, mais à une époque où on avait déjà réussi à le fabriquer à Choisy. On sait, du reste, que ce n'est pas dans les proportions que réside le secret de cette intéressante fabrication, mais bien dans quelque tour de main qui ne laisse aucune trace.

Strass.

La composition du strass nous offre encore le rapport de 1 : 4 entre l'oxigène des bases et celui de la silice ; mais dans le strass on trouve, entre les silicates de potasse et de plomb, un rapport bien différent de celui qu'on observe dans les deux autres verres plombeux.

Voici l'analyse du strass de M. Douault-Wiéland :

Silice.............	38,1 ;
Alumine..........	1,0 ;
Oxide de plomb...	53,0 ;
Potasse..........	7,9 ;
Borax........... } Acide arsénique... }	traces.
	100,0.

En supposant que le strass soit formé d'un atome de silicate de potasse pour trois atomes de silicate de plomb, et en admettant, du reste, le rapport de 1 : 4 entre l'oxigène des bases et celui de la silice, on trouve les résultats suivans :

1 at. potasse...........	= 588 ou bien	6,9 ;
3 at. oxide de plomb...	= 4183	53,6 ;
16 at. silice...........	= 3081	39,5 ;
1 at. strass...........	= 7852	100,0 ;

résultats conformes à ceux de l'analyse quand on a fait abstraction des matières accidentelles, c'est-à-dire, le borax, l'alumine et l'acide arsénique. Les fabricans ont tenté bien d'autres proportions, et ils ont peut-être trouvé dans celle-ci quelques qualités particulières ; ce qui aura déterminé leur préférence.

Il résulte de ces analyses que les verres sont toujours des silicates définis ou des mélanges de silicates définis.

Il reste à indiquer dans quelles limites il faut se renfermer, quand on veut produire un composé vitreux, doué de qualités déterminées, et qu'on emploie les matières qui font partie des verres du commerce. C'est une question très-compliquée, et sur laquelle j'essaierai d'émettre une opinion plus tard, quand j'aurai recueilli de nouveaux faits, et que j'aurai terminé les expériences dont je m'occupe à cet égard.

RECHERCHES *sur l'or fulminant.*

PAR Mr J. DUMAS.

Basile Valentin a fait connaître, il y a long-temps, les propriétés remarquables de l'or fulminant; et quand on songe que presque tous les chimistes se sont occupés, soit de l'examen de ce composé, soit de l'étude de substances analogues, il est permis de s'étonner que la composition de l'or fulminant ne soit pas encore connue.

On a fait sur la nature de l'or fulminant, et sur celle des corps analogues, deux hypothèses très-distinctes.

Dans la première et la plus ancienne, à partir de Lavoisier, car il serait inutile de remonter plus haut, l'on suppose que l'or fulminant est un composé d'ammoniaque et d'oxide d'or. Ses propriétés détonnantes s'expliquent aisément par le peu de tendance que l'oxigène et l'or ont à rester unis, et par la grande affinité de l'oxigène pour l'hydrogène. L'on admet donc que l'oxigène de l'oxide d'or et l'hydrogène de l'ammoniaque s'unissent pour former de l'eau, et que l'azote, ainsi que l'or, deviennent libres l'un et l'autre. L'expansion subite de la vapeur d'eau et du gaz azote donnent une explication suffisante de la détonnation de l'or fulminant.

La formation de l'eau que l'on vient d'admettre comme si facile dans un tel composé, l'a paru tellement à quelques chimistes qu'ils n'ont pas cru possible que les élémens de l'eau en fissent partie. Ils ont pensé que, au moment où l'oxide d'or et l'ammoniaque viennent au

contact, l'eau se forme de suite par l'oxigène de l'oxide et l'hydrogène de l'ammoniaque, d'où il suit que l'or fulminant est un composé d'azote et d'or, un véritable azoture d'or. C'est là le sentiment auquel M. Sérullas s'est arrêté, pour des composés analogues, dans un Mémoire approfondi qu'il a publié récemment.

J'ai émis depuis long-temps une opinion différente sur la nature de ces corps, dans mes cours publics de chimie.

On sait aujourd'hui, à ne pas en douter, que les métaux, en se combinant avec les corps non métalliques, donnent toujours naissance à dés composés pourvus de la propriété de jouer, les uns à l'égard des autres, le rôle de base ou le rôle d'acide.

En appliquant ce point de vue à l'or fulminant, on se trouve dirigé par une analogie claire et non équivoque, je veux parler de l'azoture ammoniacal de potassium découvert par MM. Gay-Lussac et Thenard. On ne peut voir aujourd'hui dans ce composé autre chose qu'un azoture double de potassium et d'hydrogène, dans lequel l'azoture de potassium joue probablement le rôle d'acide à l'égard de l'azoture d'hydrogène.

Ce composé ressemble donc à l'hydrosulfate de sulfure de potassium qui est aussi un double sulfure d'hydrogène et de potassium, et à plusieurs composés analogues, bien connus maintenant.

S'il existe un azoture double de potassium et d'hydrogène, il est bien probable que l'azoture d'or doit jouir de la propriété acide, et qu'à ce titre, il doit être capable de s'unir à l'ammoniaque pour former aussi un azoture ammoniacal.

Ainsi, tout en partageant l'opinion des chimistes qui ont admis que l'ammoniaque et l'oxide d'or peuvent réagir l'un sur l'autre de manière à donner naissance à un azoture d'or et à de l'eau, on se trouve conduit à une modification importante, qui consiste à admettre que l'azoture d'or formé se combine avec l'ammoniaque lui-même.

Nous avons donc trois suppositions sur la nature de l'or fulminant. La première, née, pour ainsi dire, avec la chimie de Lavoisier, consiste à le regarder comme un ammoniure, c'est-à-dire, comme un composé d'ammoniaque et d'oxide d'or. La seconde a pris naissance quand la théorie des hydracides a été connue, et que l'analogie qui existe entre l'ammoniaque et les hydracides, quant à la composition, est venue frapper les esprits. On a vu dans l'or fulminant un azoture comme on a vu un chlorure dans le produit de la réaction de l'oxide d'or et de l'acide hydrochlorique. La troisième enfin, liée comme elle l'est à la grande analogie que la chimie actuelle reconnaît entre les oxides et tous les composés formés de métaux et de corps non métalliques, ne pouvait naître que dans le moment actuel. Elle voit dans l'or fulminant un corps analogue aux sels, l'azoture d'or y jouant le rôle d'acide et l'ammoniaque le rôle de base.

Pour arriver à une solution nette de cette question intéressante, je ne pouvais me contenter d'essais par les réactifs. Il fallait une analyse absolue. En effet, l'ammoniure, l'azoture et l'azoture ammoniacal doivent se comporter à peu près de même avec les divers agens, et doivent donner lieu aux mêmes produits, quoique leur nature intime soit bien différente.

J'ai d'abord étudié l'or fulminant préparé en décomposant le chlorure d'or par un excès d'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur un filtre ou lavé par décantation, a été desséché au bain-marie, à 100°, avec le plus grand soin.

Je me suis assuré que, si l'on chauffe brusquement l'or fulminant à 143° c., il détonne toujours avec sa violence accoutumée. J'ai essayé de recueillir les produits de l'explosion. L'or fulminant, mêlé avec de la silice en poussière fine, et chauffé doucement dans un tube de verre, se décompose avec décrépitation, et souvent avec une explosion telle que les appareils en sont brisés, et que l'on courrait des risques très-réels si l'on ne prenait toutes les précautions usitées en pareil cas.

Je n'ai jamais pu opérer de cette manière sur des quantités d'or fulminant capables de donner un résultat positif.

Je n'ai pas été plus heureux, quand j'ai essayé de mettre à profit une observation de Bergmann qui est pourtant très-vraie. D'après ce chimiste célèbre auquel est dû le meilleur travail que nous possédions sur l'or fulminant, il suffirait de soumettre ce corps à l'action très-prolongée de la chaleur pour lui faire perdre ses propriétés détonnantes. Quand on expose pendant quelques heures l'or fulminant à la température de 100°, il devient tellement détonnant qu'on peut à peine le toucher. Sa composition est altérée, mais je n'ai pu encore en faire l'analyse à cet état. Si on le chauffe à un degré plus élevé, il se comporte tout autrement, ainsi que Bergmann l'a vu. Il est certain que si l'on chauffe à 130° de l'or fulminant pendant quelques heures, qu'on élève ensuite sa température à 140° pendant le même temps, on peut le porter

à 150° ou à 160°, sans qu'il détonne. En prolongeant ainsi l'action de la chaleur à chaque intervalle de température qu'on lui fait subir, on arrive à le chauffer au rouge sans explosion. Il ne reste alors que de l'or métallique.

Si l'on pouvait recueillir les produits dégagés, il serait donc facile en apparence de mettre à profit cette propriété pour analyser l'or fulminant. Mais comme le poids atomique de l'or est très-grand, et que celui des autres substances qui peuvent exister dans l'or fulminant est, au contraire, très-petit, pour avoir un résultat exact, il faudrait opérer sur une assez grande masse de matière. Or, l'expérience qui réussit aisément sur quelques milligrammes d'or fulminant, devient fort dangereuse à tenter quand on opère sur quelques décigrammes : de furieuses explosions se manifestent, et les soins continuels que l'appareil exige pour y maintenir la température voulue, rendent ces tentatives plus périlleuses qu'il ne convient.

En considérant l'or fulminant comme un ammoniure ou comme un azoture, je ne voyais que l'action du chlore qui permît d'en espérer une analyse rigoureuse et praticable ; mais, en le regardant comme un azoture d'or ammoniacal, j'ai conçu l'espoir que les oxides d'une facile réduction me permettraient de l'analyser.

Encouragé par le succès que MM. Gay-Lussac et Liebig avaient éprouvé en appliquant l'oxide de cuivre à l'analyse du fulminate d'argent, je fis des mélanges d'or fulminant et d'oxide de cuivre, et je vis avec satisfaction que la décomposition par le feu s'opérait toujours sans explosion. Quand le mélange est bien fait et bien intime, il

se comporte au feu comme un mélange d'oxide de cuivre et d'une matière organique quelconque. S'il est moins bien préparé, la destruction de l'or fulminant se fait avec décrépitation ; mais celle-ci ne va dans aucun cas au point de troubler l'expérience.

Jamais je n'ai éprouvé d'explosion, en faisant usage de ce procédé, soit en mêlant les matières, soit en chauffant le mélange formé.

J'ai donc pu faire l'analyse de l'or fulminant, comme s'il eût été question d'une matière animale. Pour cela, j'ai mêlé l'or fulminant avec vingt ou trente fois son poids d'oxide de cuivre, et j'ai introduit le mélange dans un tube de verre. Ce tube a été rempli de tournure de cuivre dans la première expérience, mais j'ai pu la supprimer ensuite. Il ne se forme pas sensiblement de deutoxide d'azote. Le cuivre a l'inconvénient d'exiger que l'appareil soit rempli d'acide carbonique avant l'expérience pour éviter son oxidation et la disparition d'une petite quantité de l'oxigène de l'air des tubes. Cette cause d'erreur ne pourrait être négligée ici en raison de la petite quantité de gaz obtenue. L'oxide pur étant chauffé au rouge sombre, on a élevé peu à peu la température du mélange jusqu'au rouge bien prononcé. Le gaz recueilli a été reçu dans l'appareil ordinaire, employé pour les analyses organiques.

Lorsque le mélange est mal fait, il se produit de petites explosions ou bien une espèce de décrépitation. Dans ce cas, il se dégage du gaz ammoniaque, et souvent en quantité telle qu'il est impossible de s'y tromper.

Les expériences de M. Despretz sur la réaction que l'ammoniaque exerce sur le cuivre, prouvent qu'il peut

exister un azoture de cuivre à une température assez haute. Dans les tubes de verre, on est si limité pour la température, qu'il aurait pu se faire que l'ammoniaque, en réagissant sur l'oxide de cuivre, se transformât en eau et en azoture. J'ai cherché à lever ce doute et à me garantir de cette cause d'erreur.

J'ai substitué pour cela du massicot très-pur à l'oxide de cuivre. Le massicot était préparé en calcinant l'acétate de plomb cristallisé : ainsi obtenu, il renferme toujours du plomb métallique en quantité plus ou moins grande, mais la présence de ce métal ne peut en rien troubler l'expérience.

Je n'ose pas prononcer ici d'une manière bien positive sur ce point, mais je dois dire que le massicot m'a fourni toujours un peu plus de gaz que l'oxide de cuivre, et que les quantités ont été plus uniformes dans les diverses épreuves.

Du reste, 100 parties d'or fulminant ont donné 9,7 et 9,9 d'azote ; ce qui correspond avec le *maximum* fourni par l'oxide de cuivre.

Quand on fait usage du massicot, il faut se tenir en garde contre l'acide carbonique qu'il pourrait contenir, et qu'il laisserait dégager pendant la décomposition. Pour cela, il suffit de placer dans la cloche qui reçoit les gaz une dissolution de potasse caustique, qui absorbe l'acide carbonique à mesure qu'il y parvient. On ne mesure les gaz produits qu'au bout de quelques heures, ou plutôt quand leur volume est devenu stable.

Afin de maintenir les gaz à un état constant de saturation pour la vapeur d'eau, il faut placer, au sommet du tube par lequel ils arrivent dans la cloche, une bande

de papier ou de linge mouillé. La tension de la solution de potasse étant plus faible que celle de l'eau pure, il pourrait, sans cette précaution, en résulter quelques erreurs.

Dans l'analyse des matières organiques azotées, ce procédé peut être de quelque utilité, comme moyen de déterminer l'azote d'une manière absolue et indépendante de l'acide carbonique. Je n'ai pas encore eu l'occasion d'en faire usage, mais je suis persuadé qu'il fournirait des résultats très-certains.

De 100 parties d'or fulminant, peu lavé et séché dans le vide à froid, j'ai retiré 9,5 ou 9,88 d'azote.

Dans le cours de ces expériences, ayant eu l'occasion de préparer très-souvent de l'or fulminant, j'ai été frappé de la difficulté qu'on éprouve à le laver. Pour vérifier si le chlore ne faisait pas partie du composé, j'ai analysé de l'or fulminant dont les lavages troublaient encore le nitrate d'argent, quoiqu'on les eût prolongés pendant trois jours et qu'ils fussent faits à l'eau bouillante, en opérant sur 2 ou 3 décigrammes d'or fulminant. J'ai eu alors 9 et 9,5 d'azote pour 100. L'oxide de cuivre ou de plomb employé avaient retenu 3 ou 4 centièmes de chlore: d'où il paraît que le chlore n'y est pas à l'état d'hydrochlorate d'ammoniaque.

Je n'ai pas pu me procurer d'or fulminant qui ait donné moins de 8 pour 100 d'azote, quoique j'aie opéré sur 2 ou 3 décigrammes, et qu'ils aient été lavés plusieurs jours de suite à l'eau bouillante, et que les lavages ne troublassent presque plus le nitrate d'argent.

Pour évaluer l'or, je me suis servi d'un procédé très-simple et fort exact. Il consiste à mêler l'or fulminant

avec dix fois son poids de soufre en fleur et à chauffer doucement le mélange. Quand le soufre est parvenu à 150° environ, la masse se boursouffle; il s'en dégage des gaz, et la vapeur de soufre s'enflamme. Quand tout le soufre a disparu, on chauffe au rouge, et on obtient un résidu d'or métallique.

On a obtenu ainsi, correction faite du résidu laissé par le soufre employé, et qui s'élevait à deux milligrammes seulement, des résultats qui ont peu varié. De 100 parties d'or fulminant on en retire 73 ou 74 d'or métallique.

Proust avait retiré de 100 parties d'or fulminant, 73 d'or métallique, en le traitant par l'hydrogène sulfuré.

Pour évaluer l'hydrogène, on a brûlé l'or fulminant au moyen de l'oxide de cuivre. Le mélange était placé dans un tube que l'on pesait ensuite, et dont on a déterminé la perte après la combustion. Pour 0,100 d'or fulminant, la perte s'est trouvée de 0,036 à 0,039. Cette perte est due à l'azote, d'une part; et de l'autre, à de l'eau qu'on obtient sans aucun doute, ainsi qu'à l'oxigène fourni par l'oxide de cuivre; car, dans toutes les expériences, l'oxide a été réduit en quantité très-notable.

Pour déterminer le chlore, on a pris les résidus de l'analyse par l'oxide de cuivre, et on les a traités par le carbonate de soude. 0,100 d'or fulminant ont fourni 0,018 de chlorure d'argent, qui équivalent à 0,0045 de chlore.

On a donc obtenu, par ces procédés, de 100 parties d'or fulminant :

Or métallique.....	73,0 ;
Azote............	9,88 ;
Chlore.........	4,50.
	87,38.

Ces résultats doivent être rectifiés, d'après les considérations suivantes. Le chlorure d'or, en réagissant sur l'ammoniaque, doit donner un azoture d'or composé d'un atome d'or pour un atome d'azote. En effet,

1 at. chlorure d'or = 1 at. or + 3 at. chlore ;
2 at. ammoniaque = 1 at. azote + 3 at. hydrogène ;

ce qui fournirait, comme on voit, de l'acide hydrochlorique et de l'azoture d'or.

Mais 73 : 9,88 :: 1243 : 170, c'est-à-dire comme un atome d'or à deux atomes d'azote. Il y a donc deux atomes d'azote pour un d'or dans l'or fulminant. Comme le chorure ne contient que le chlore nécessaire pour mettre, par chaque atome d'or, un seul atome d'azote en liberté, il faut admettre que le reste de l'azote s'y trouve à l'état d'ammoniaque.

Cette conséquence est pleinement confirmée par l'analyse au moyen des oxides ; car il y a toujours réduction d'une portion très-notable de l'oxide employé. Elle est encore confirmée par le dégagement d'ammoniaque observé quand la matière se décompose avec explosion.

D'après cela, l'or fulminant serait formé de

Or métallique.....	—	73,0 ;
Azote..........	—	5,0 ;
Ammoniaque.....	—	6,0 ;
Chlore...........	—	4,5 ;
Eau.............	—	11,5.
		100,0.

Ce qui revient à dire qu'on aurait dû obtenir de 0,100 d'or fulminant, 0,022 d'eau, tandis qu'on en a obtenu 0,026. Cette différence est peu surprenante : j'ai fait pourtant plusieurs épreuves afin de doser l'eau directement. Recueillie dans du chlorure de calcium, elle a pesé 0,018 pour 0,100 d'or fulminant.

Cette composition s'accorde avec celle que l'on déduit de la formule suivante :

$$(Au^4 Az^4 + Az^4 H^{12}) + (Au^2 Ch^2 + Az^4 H^{12}) + O^9 H^{18}.$$

En effet, celle-ci donnerait :

					Trouvé.
6 at. or.........	=	7458	ou bien	73,6	73, 0 ;
12 at. azote......	=	1062		10,4	9,88 ;
2 at. chlore.....	=	442		4,3	4,50 ;
42 at. hydrogène..	=	263		2,6	2,20 ;
9 at. oxigène....	=	900		9,1	10,42.
		10125.		100,0	100,00.

D'après cela, 100 parties d'or en donneraient 135 d'or fulminant. D'après Schéele et d'autres auteurs, 100 parties d'or en donnent 133 d'or fulminant. Je n'ai pas répété cette expérience, qui n'est pas susceptible d'une parfaite précision, car les premiers lavages sont toujours colorés.

Schéele avait déjà observé, si je ne me trompe, car je n'ai pu retrouver le passage de cet illustre chimiste où il fait mention de cette circonstance, que dans l'or fulminant il y avait plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour réduire l'oxide d'or.

Il résulte des recherches précédentes que l'or fulminant ordinaire est un composé de deux atomes d'azoture d'or ammoniacal et d'un atome de sous-chlorure d'or ammoniacal, avec l'eau nécessaire pour transformer l'azote en ammoniaque, et tout l'or en oxide d'or (1).

Quand on lave à l'eau bouillante pendant très-long-temps ce composé, le chlorure ammoniacal se détruit, et le chlòre se transforme en hydrochlorate d'ammoniaque. Il reste alors un sous-azoture ammoniacal, ainsi que l'exprime la formule suivante:

Si on prend

Sous-chlorure ammoniacal... $= Au^6\, Ch^6 + Az^{12}\, H^{36}$,

et si on ôte

Hydrochlorate d'ammoniaque. $= H^6\, Ch^6 + Az^8\, H^{24}$,

il reste

Sous-azoture ammoniacal.... $= Au^6\, Az^2 + Az^2\, H^6$;

---

(1) Pendant le cours de ces recherches, je crois avoir fait une observation propre à vérifier leur résultat. L'or fulminant se dissout à froid dans l'acide hydrochlorique concentré, mais il reste toujours un résidu. Il se peut que l'acide transforme l'azoture ammoniacal en chlorure d'or et hydrochlorate d'ammoniaque, et qu'il laisse le sous-chlorure d'or. D'autres occupations ne m'ont pas permis d'étudier cette réaction.

ce qui explique pourquoi des lavages très-prolongés diminuent la proportion d'azote dans l'or fulminant. Mais l'effet de ces lavages n'est pourtant jamais complet, et il reste toujours du chlore dans le résidu.

Quoique l'or fulminant contienne l'eau nécessaire pour produire de l'ammoniaque et de l'oxide d'or ; cependant la formule de ce composé ne laisse aucune incertitude sur l'état de l'oxigène qui en fait partie. Il y est à l'état d'eau sans aucun doute.

Schéele et Bergmann ont prouvé que l'oxide d'or, traité par l'ammoniaque, se transforme en un composé fulminant. Il n'est pas douteux que ce composé diffère du précédent. Pour avoir une idée précise de sa composition, je l'ai soumis à l'analyse par le même procédé que l'or fulminant ordinaire.

Je me suis procuré l'oxide d'or en dissolvant dans l'eau du chlorure d'or évaporé au point de le faire entrer en fusion. La liqueur bouillante, traitée par la baryte, a donné un précipité d'aurate de baryte que l'on a privé de sa base au moyen de l'acide nitrique faible. L'oxide d'or restant, bien lavé et bien pur, a été mis en contact pendant vingt-quatre heures avec de l'ammoniaque concentrée. On a lavé la poudre par décantation ; et, après l'avoir recueillie sur un filtre, on l'a séchée à 100°.

Cette poudre est d'une couleur olive foncé ou gris. Elle détonne fortement, mais son aspect ne permet pas de la confondre avec l'or fulminant ordinaire.

Traitée par le soufre, 100 parties de cette poudre ont donné 76,5 et 75,7 d'or métallique. Ces deux résultats ont été obtenus avec deux poudres préparées séparément.

L'azote déterminé par l'oxide de cuivre, s'est trouvé de 8 à 9 pour 100. Il y a toujours eu du cuivre réduit.

Ces résultats suffisent pour établir que la poudre obtenue, en traitant l'oxide d'or par l'ammoniaque, est un azoture ammoniacal hydraté, dont voici la formule:

$$Au^2 Az^2 + Az^2 H^6 + H^6 O^3.$$

Celle-ci donnerait en effet :

				Trouvé.
2 at. or........	=	2486 ou bien	77,6	76,1 ;
4 at. azote......	=	354	11,0	9,0 ;
12 at. hydrogène .	=	75	2,3	14,9.
3 at. oxigène...	=	300	9,1	
		3215	100,0	100,0.

Dans cette analyse, je n'ai pas trouvé assez d'azote; mais j'en ai trouvé beaucoup trop pour un azoture, et à plus forte raison pour un ammoniure. D'ailleurs, le cuivre réduit a toujours indiqué la présence de l'ammoniaque en excès. Il est possible que la dessiccation fasse perdre un peu d'ammoniaque à l'azoture ammoniacal.

Bergmann a trouvé que 100 d'oxide d'or en donnent 120 d'or fulminant quand on les traite par l'ammoniaque. D'après ce qui précède, 100 d'oxide d'or en donneraient 118 d'or fulminant. L'accord de ces résultats peut au besoin justifier la formule que j'ai admise.

J'ai cherché dans ces expériences à me mettre à l'abri de toutes les causes d'erreur qui se présentent dans les analyses où l'on est forcé d'opérer sur de très-petites quantités de matière. Je me suis attaché à modifier les appareils et à faire usage de procédés qui, par leur précision, pussent compenser ce désavantage. Toutefois,

comme le résultat auquel je suis parvenu s'éloigne beaucoup de celui qu'on admet généralement, je craindrais d'aller trop loin si je l'appliquais à tous les ammoniures connus. Je pense, au contraire, qu'il faudrait, pour éviter toute erreur, les analyser individuellement. Les combinaisons de l'azote sont trop capricieuses pour qu'on puisse procéder par analogie. La marche que j'ai suivie dans cette analyse doit être applicable à l'analyse de l'argent fulminant, dont les recherches intéressantes de M. Sérullas n'ont point fait connaître la nature. Il en est des ammoniures et des azotures comme des hydrochlorates et des chlorures; les réactions sous l'influence de l'eau sont les mêmes, de sorte qu'on ne peut décider la question qu'à l'aide d'une analyse complète, ou bien par l'examen de leurs réactions sur divers corps par la voie sèche.

OBSERVATIONS *sur la lumière qui jaillit de l'air et de l'oxigène par compression.*

PAR M. THENARD.

M. Dessaignes, à qui l'on doit de nombreuses recherches sur les phénomènes que présentent les corps lorsqu'on les comprime, annonça, en 1811 (*Journal de Physique*, page 41), que tous les corps, même les gaz, devenaient lumineux par une compression vive et subite.

Quelque temps après, M. Saissy, de Lyon, ayant répété les expériences de M. Dessaignes sur les corps

gazeux, arriva à d'autres conclusions que lui ; en les comprimant dans un briquet à air, comme l'avait fait cet habile physicien, il vit que l'oxigène, l'air et le chlore, à la vérité, devenaient lumineux par la compression, mais que tous les autres gaz restaient obscurs par un choc violent dans l'obscurité la plus profonde.

Je n'ai pu retrouver le journal où les expériences de M. Saissy ont été consignées. Toutefois je me rappelle très-bien que ses résultats furent constatés, à plusieurs reprises, dans le laboratoire de M. Berthollet, en présence de tous les membres de la Société d'Arcueil, sur l'oxigène, l'air, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique ; une assez vive lumière jaillit de l'oxigène ; il s'en produisit une moins sensible dans l'air, et l'on n'obtint aucune lueur, ni avec l'azote, ni avec l'hydrogène, ni avec l'acide carbonique.

Ces résultats furent jugés très-remarquables et dignes d'un haut intérêt ; on pensa qu'ils devaient être attribués à une propriété spéciale des gaz. Dès-lors les professeurs les répétèrent comme extraordinaires dans leurs cours ; les auteurs les décrivirent dans leurs ouvrages ; M. Berzelius lui-même les inséra dans le sien.

Il était donc utile d'en rechercher la cause d'une manière précise.

D'abord, je m'assurai de nouveau que la propriété de devenir lumineux dans l'obscurité par la compression n'appartenait réellement qu'à l'oxigène, à l'air et au chlore. Considérant ensuite que les pistons, dont on s'était servi pour comprimer les gaz dans les tubes, étaient faits avec du cuir imprégné d'un corps gras que l'eau ne mouille que difficilement, je pensai que la

lumière qui se manifestait pouvait ne provenir que de la production subite d'un peu d'eau ou d'acide hydrochlorique.

En conséquence, je fis faire des pistons de feutre de chapeau que l'eau mouille aisément, ou bien encore je surmontai le piston de cuir d'un petit cylindre de métal, de manière à ôter toute communication immédiate entre le cuir et le gaz, si ce n'est dans un espace extrêmement étroit. Quelquefois aussi le piston se composait d'une partie inférieure en cuir, d'une partie moyenne en feutre, et d'une partie supérieure, mais petite, en laiton.

Les tubes que j'employais étaient longs, calibrés avec soin, et fermés en haut avec un bouchon de verre bien rodé et bien assujetti (1). La compression s'exerçait à la main, comme dans les briquets ordinaires; elle était très-forte, subite, et le lieu dans lequel se faisait l'expérience aussi obscur que possible. Dans ces circonstances, lorsqu'on avait le soin de bien mouiller

---

(1) Longueur totale du cylindre, 32 centimètres.

Longueur du bouchon en verre, fermant le haut du cylindre, $4^{\text{centim.}},5$; donc longueur de la partie vide du cylindre, $27^{\text{cent.}},5$.

Diamètre intérieur du cylindre, $1^{\text{centim.}},32$.

Longueur du piston, 6 centim. Ce piston était composé, savoir : 1° d'une partie inférieure en cuir $= 2^{\text{centim.}},45$; 2° d'une partie moyenne en feutre $= 2^{\text{cent.}},45$; 3° d'une partie supérieure en laiton $= 0^{\text{cent.}},9$. D'ailleurs, il y avait au bas du piston, comme à l'ordinaire, une petite garniture qui était aussi en cuivre.

Course du piston $= 26^{\text{cent.}},3$.

d'eau le feutre ou le cylindre métallique, et de nettoyer le tube de verre avec de la potasse, il n'y avait jamais de lumière : si, au contraire, le feutre n'était pas bien mouillé, ou si le tube était mal nettoyé, une petite lueur apparaissait presque toujours.

Il était naturel de comparer ces résultats à ceux que la compression serait capable de produire, non pas sur l'amadou qui s'enflamme aisément, mais sur le papier, le bois, etc. On plaça donc un petit morceau de papier au haut du piston, terminé par un cylindre de feutre mouillé ou de laiton. Une pince recevait le fragment combustible. Ce fragment prit feu tout-à-coup dans le gaz oxigène, et brûla d'un éclat très-vif. Imprégné d'huile, il brûla plus facilement encore. Tous les bois blancs bien secs, et le buis lui-même, quoique très-dur, s'enflammèrent aussi avec vivacité, au point que, dans une épreuve, le cylindre étant recouvert d'une rondelle de buis, l'un des angles de la rondelle s'alluma, encore bien qu'il n'y eût pas d'autres corps capables de déterminer l'inflammation. J'essayai, mais vainement, de faire brûler un fil de fer très-fin.

Je tentai de semblables épreuves sur le chlore, et j'observai que le papier, pourvu qu'il ne fût imprégné que de très-peu d'huile, devenait incandescent, et qu'il se produisait du gaz hydrochlorique. Seul, le papier, pas plus que le bois, ne réussit : l'action est trop faible ou trop lente.

Je recherchai ensuite quelle pouvait être la température à laquelle le bois prenait feu dans le gaz oxigène, sous des pressions variées. Sans doute, la chaleur était la cause principale de l'inflammation ; mais la pression

pouvait exercer aussi une grande influence. Il y aurait même, à cet égard, une série d'expériences importantes à faire, que je me propose d'entreprendre.

Je trouvai qu'il était impossible d'enflammer un fragment de sapin dans le gaz oxigène, à la température de 350°, sous la pression atmosphérique; que le sapin alors se colorait seulement en brun foncé; mais que son inflammation avait lieu à 252°, sous une pression de 260 centim. J'opérais dans une petite cloche courbe de verre, que l'on remplissait de gaz oxigène sur le mercure. La partie recourbée, qui contenait le fragment, plongeait dans un bain de ce métal placé sur un fourneau; et, comme il est facile de se l'imaginer, l'on établissait une communication entre la cloche et un très-long tube vertical de verre par un tube de caoutchouc très-fort et bien choisi, ficelé, d'une part, au bas du tube de verre, et, d'autre part, au bas de la cloche. La pression s'obtenait en versant du mercure dans le long tube vertical; la chaleur, en chauffant le bain. Le long tube serait sans doute remplacé avec avantage par une petite machine de compression : il faudrait aussi substituer quelque autre chose au tube de caoutchouc, qui se déchire souvent.

Quoi qu'il en soit, il est certain que, sous la pression de 260 centim., le sapin peut s'enflammer dans le gaz oxigène, à la température de 252° au plus : je dis au plus, car le sapin ne touchait le verre que par quelques points; et le gaz, en raison des courans qui devaient s'établir et se porter du fond de la partie courbe de la cloche, plongé dans le mercure, au haut de sa courbure plongée dans l'air, n'était certainement pas à la

température du bain. Aussi observe-t-on que, suivant que la cloche est plus ou moins enfoncée dans le mercure; que, suivant que le bois est plus ou moins immédiatement en contact avec le verre, l'inflammation se fait à des températures et sous des pressions variables.

Pour compléter la série d'expériences que je m'étais proposée, il me restait à savoir si les gaz, tels que l'acide carbonique, l'hydrogène, l'azote, s'élevaient, par une compression vive et subite, à une température telle qu'ils auraient enflammé le bois si, comme l'oxigène, ils eussent pu s'unir aux principes de ce corps.

A cet effet, je me suis servi d'un fulminate de mercure qui faisait explosion à la température de 145°; j'en plaçai une très-petite pincée sur le piston; je remplis le tube de gaz carbonique, et je m'arrangeai de manière que le piston pût être introduit dans le tube, sans qu'il y rentrât d'air.

La poudre, par la compression du gaz, détonna tout-à-coup avec production de lumière. Alors je la mêlai avec des quantités variables de sable fin pour obtenir des poudres capables de supporter des températures de plus en plus élevées. Celles qui, chauffées sur le mercure, ne partaient qu'à 175°, 190°, 205°, partaient également bien dans l'appareil plein de gaz carbonique, lorsqu'on venait à exercer la compression.

Il en fut de même, en substituant les gaz azote et hydrogène au gaz carbonique.

Je ne pus faire d'épreuves au-delà de 205° avec des mélanges de fulminate et de sable, parce qu'alors la décomposition de la poudre ne se faisant plus avec lumière, en raison de la trop grande quantité de sable

qu'elle contenait, les phénomènes étaient difficiles à apprécier. Mais je présume que des poudres qui ne prendraient feu qu'à 225° et plus de chaleur, prendraient également feu dans les gaz hydrogène, carbonique et azote, soumis à une forte compression dans les circonstances que je viens d'indiquer.

D'où l'on voit que, puisque les bois s'enflamment dans le gaz oxigène, à la température de 252°, sous la pression de 260 centim.; ils doivent évidemment prendre feu dans le gaz oxigène, en le comprimant fortement à la température ordinaire.

L'on vient de voir que le degré auquel les poudres de fulminate se sont décomposées, a été déterminé en les plaçant sur du mercure plus ou moins chaud; l'on a vu aussi que ces poudres ont détonné au moment même de la compression des gaz, et que par conséquent ceux-ci se sont transportés tout-à-coup à la température de 205° au moins.

Il était curieux de répéter les expériences dans les mêmes gaz, avec les mêmes poudres, sous la pression ordinaire.

Un courant d'acide carbonique fut donc établi dans un tube de verre; le gaz fut porté à des températures diverses; des poudres furent plongées dans le gaz, de manière qu'elles ne touchaient point la paroi du tube. Toutes exigèrent alors, pour s'enflammer instantanément, une bien plus haute température que pour prendre feu sur le mercure. Les gaz, par la compression, doivent donc s'élever bien au-dessus de 205°, d'autant plus que la pression même qu'ils exercent sur les poudres donne sans doute de la stabilité à celles-ci,

et qu'une partie de la chaleur est nécessairement soustraite, quelque rapide que soit l'expérience.

Les résultats principaux qui ressortent de ces diverses expériences sont donc ceux-ci :

1°. Aucun gaz ne devient lumineux de lui-même, par la pression exercée, à la manière ordinaire, dans les briquets à air.

2°. Lorsque l'on comprime à la main, le plus fortement possible, un gaz dans un tube de verre, il se trouve porté à une température qui excède bien plus de 205°.

Aussi des poudres, qui ne se décomposent qu'à 205°, détonnent-elles tout-à-coup dans les gaz azote, hydrogène, acide carbonique, soumis à une compression vive et subite.

3°. Le papier, le bois s'enflamment dans le gaz oxigène, que l'on soumet à une forte pression.

Il en est de même, dans le chlore, du papier imprégné de peu d'huile.

4°. Est-il besoin d'ajouter que si, au lieu de comprimer les gaz, comme je l'ai fait, on les comprimait beaucoup plus fortement et d'une manière instantanée, ils s'échaufferaient bien plus ? Mais alors deviendraient-ils lumineux ? Tout nous porte à croire que ce résultat ne pourrait avoir lieu qu'à un degré de chaleur très élevé ?

ESSAI *sur la question de savoir, si le chlore, l'iode et plusieurs autres métalloïdes sont des corps formant, comme l'oxigène, des acides et des bases.*

PAR Mr. P. A. DE BONSDORFF.

Outre la continuité que l'on remarque dans les corps simples rangés en série électrochimique, il paraît aussi exister une analogie particulière, ou, si je puis m'exprimer ainsi, une ressemblance de famille dans leurs caractères chimiques; et lorsque la série des corps simples semble comme rompue en certains points, c'est-à-dire que tel élément ou tel autre, comparé aux corps connus jusqu'à présent, manque d'un terme voisin, la connexion entre certaines séries n'en est que plus remarquable, et l'analogie se montre d'une manière admirable.

En faisant attention que cette ressemblance de famille se décèle; 1° par une affinité excessivement faible, ou même souvent inappréciable entre les élémens les plus rapprochés, et 2° par des rapports semblables avec les autres élémens, principalement les plus éloignés dans la série, il m'a semblé que les corps surtout, que l'on place ordinairement près les uns des autres, à la tête de la série électrochimique, pourraient se prêter aux considérations précédentes.

La propriété de l'oxigène de former des acides ou des bases était connue et prouvée depuis long-temps, et l'on avait regardé sa présence dans un corps comme une

condition essentielle pour déterminer en lui les propriétés des acides ou celles des bases. Les nouvelles idées sur la composition de l'acide muriatique, la découverte de l'iode, la détermination des principes de l'ammoniaque, etc., avaient fait faire de grands pas vers la connaissance de ce que l'on doit considérer comme un acide ou comme une base; mais on ne devait pas en rester là, et la découverte de faits nouveaux, qui pour le moment ne montraient qu'une exception au principe qu'on avait adopté, sans qu'on pût en déduire encore aucun résultat général, pouvait seule, avec le temps, conduire à des principes plus généraux et à des lois de la nature plus fécondes.

La grande ressemblance que le chlore me parut avoir avec l'oxigène, tant par la production du feu et la manière de se comporter avec les autres corps, que par la nature de ses combinaisons avec les métalloïdes et les métaux électronégatifs (combinaisons qui, sous plus d'un rapport, me parurent posséder les propriétés des acides), me porta à penser que ces combinaisons du chlore devaient former des sels dont les bases, en admettant leur existence, ne pouvaient être que des composés de cet élément avec les métaux électropositifs.

Pour fortifier cette idée, je portai mon attention sur les prétendus sels doubles, connus depuis long-temps, de muriate de platine et de muriates d'alcalis, ou plutôt sur les combinaisons du chlorure de platine avec les chlorures de potassium, de sodium, etc., et il me parut tout-à-fait naturel, ou du moins admissible, que, dans ces composés, le chlorure de platine joue le rôle d'un acide, et les autres chlorures celui des bases. Je regardai en outre, comme vraisemblable, que les composés du

chlore avec les autres métaux électronégatifs, de même que ceux des métalloïdes, pouvaient se combiner avec les chlorures des métaux électropositifs.

Je commençai, vers la fin de l'année 1825, les recherches qui font l'objet de cette dissertation. Le travail de M. Berzélius sur les sels du soufre, ou les combinaisons (analogues aux sels) des corps électronégatifs sulfurés avec les sulfures métalliques électropositifs, qui doit avoir été fait peu avant cette époque, ne m'était pas alors connu; et lorsqu'il me fut communiqué dans l'hiver ou le printemps de 1826, par la bonté de son auteur (1), je n'y vis qu'un nouvel appui pour mes recherches, surtout lorsque, par plusieurs expériences que je fis alors, je me fus de plus en plus convaincu de leur exactitude. Le travail que j'entrepris fut continué sans interruption jusqu'à l'été de 1826; mais, la question que j'avais élevée pouvant être contestée, je ne voulus pas donner une plus grande publicité aux résultats que j'avais obtenus, avant que, par des recherches plus étendues, je ne pusse prouver avec plus de certitude la vérité de ces vues. Par une lettre adressée à M. Gay-Lussac (2), à la fin de cette même année, je fis connaître mes idées, bien qu'avec la plus grande concision. Dans l'hiver de l'année suivante, de nombreuses occupations m'empêchèrent de continuer mes recherches, et, dans l'incendie désastreux qui consuma, en septembre 1827, les bâtimens de l'Université

(1) J'avais alors exposé, dans une lettre à M. Berzélius, mes idées, et les résultats de quelques-unes de ces recherches.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIV, p. 142.

de Finlande, je perdis entièrement, non-seulement mon travail et les combinaisons qui en dépendaient, mais même mon journal. L'hiver d'après, ou au commencement de l'année 1828, je recommençai donc mon premier travail. J'examinai et analysai aussi de nouvelles combinaisons qui me fournirent l'occasion de combler plusieurs lacunes. Quoique, par les causes mentionnées, la publication de ce travail (excepté ce que j'en avais fait connaître par des communications tant publiques que particulières) ait été retardée de deux à trois années; et quoique certainement je n'aie eu ni asez de temps, ni autant d'occasions que je l'eusse désiré pour le perfectionner, je me flatte pourtant que l'Académie me permettra de lui en rendre compte, et qu'elle ne lui refusera pas son approbation.

Je recommençai mes recherches par le perchlorure de mercure, qui me parut préférable à plusieurs autres chlorures, parce qu'il se dissout dans l'eau sans décomposition, et que, dans cet état, il réagit comme acide, c'est-à-dire, qu'il rougit la teinture bleue de tournesol. La première expérience que je fis, et dont le succès me parut fortifier déjà mon opinion sur la nature acide du perchlorure de mercure, fut, que cette réaction disparut, et que la couleur bleue de tournesol revint aussitôt qu'on ajouta des chlorures de métaux électropositifs. L'expérience peut être faite avec le papier de tournesol, mais elle se montre de la manière la plus évidente avec la teinture. Si quelques gouttes d'une solution de sublimé sont versées dans la teinture de tournesol, elles lui communiquent une belle couleur rouge, et la couleur bleue est rétablie dans toute son intensité par les chlorures de

potassium, de sodium, de lithium, de barium, de strontium, de calcium, de magnésium, d'yttrium, de cérium, de manganèse, de nickel et de cobalt. Les chlorures de plusieurs autres métaux, tels que le zinc, le cadmium, le fer et le plomb, ont aussi cette réaction, quoique imparfaitement. Conduit par cette observation, qui parut annoncer une neutralisation, comme celle qui a lieu entre les oxides métalliques électropositifs et les les acides ordinaires, j'entrepris de combiner tous ces chlorures avec le perchlorure de mercure, et je réussis, non-seulement à faire cristalliser toutes ces combinaisons, mais même à obtenir de quelques-unes d'entre elles plusieurs degrés de saturation.

La méthode que j'ai employée pour obtenir ces combinaisons consiste généralement à ajouter à une dissolution aqueuse du chlorure du métal électropositif, saturée à froid, du perchlorure de mercure pulvérisé, tant qu'il peut s'en dissoudre en agitant continuellement. La dissolution filtrée était évaporée, soit à la température d'une chambre, soit à une chaleur douce; ou aussi, ce qui le plus souvent était la seule manière sûre d'obtenir une cristallisation régulière, en soumettant la solution du sel à une évaporation lente, sous une cloche de verre dans laquelle l'air était desséché au moyen d'acide sulfurique concentré.

Les sels ainsi obtenus ont été analysés d'une manière très-simple. J'ai volatilisé d'abord l'eau de cristallisation; ensuite le perchlorure de mercure à un degré de chaleur plus élevé, et le résidu m'a donné par son poids l'autre chlorure.

Je vais définir maintenant chacun des sels que j'ai

formés par la combinaison du perchlorure de mercure avec les chlorures des métaux électropositifs, et les nommer conformément au point de vue d'après lequel le perchlorure de mercure est considéré comme un acide, et les autres chlorures comme des bases salifiables. Je nomme le perchlorure de mercure *acidum chloro-hydrargyricum*, et la classe de ses sels *chloro-hydrargyrias*. Dans les noms des bases, le chlore [illegible] sera point rappelé comme principe, parce qu'il s'entend que le principe électronégatif de la base est le même que dans l'acide. C'est pourquoi j'indique la base par l'adjectif du radical. Par exemple, pour parler plus convenablement, je dirai : *chloro-hydrargyrias ferrosus*, au lieu de *chloro-hydrargyrias chloridi ferrosi*, ou *chloro-ferrosus*.

Chloro-hydrargyrias kalicus. Parmi les chlorures électropositifs, celui du potassium a la propriété de se combiner avec le perchlorure de mercure en trois proportions ; ce qui ne paraît pas avoir lieu pour les autres bases. Si une solution saturée à froid de chlorure de potassium est mêlée avec du perchlorure de mercure réduit en poudre, celui-ci se dissout facilement et en abondance ; mais bientôt la solution donne des cristaux capillaires, et alors il ne se dissout plus que difficilement quelques parties de perchlorure de mercure, soit que la solution soit délayée avec de l'eau ou chauffée à une douce température. Pourtant, en chauffant jusqu'à 50 ou 60°, il se dissout encore une quantité remarquable de perchlorure de mercure ; et si alors on laisse refroidir la solution, elle se fige presque entièrement en une masse solide asbestiforme d'aiguilles blanches, d'un éclat soyeux. Lorsqu'il ne se dissout plus de perchlorure de

mercure à cette température, on filtre la solution dans un lieu chaud, ensuite on la laisse refroidir, et la cristallisation asbestiforme se forme à l'instant. Pour analyser ce sel, j'ai pris les cristaux et les ai pressés entre plusieurs doubles de papier absorbant, jusqu'à ce qu'ils ne lui communiquassent plus d'humidité. Voici les résultats que j'ai obtenus :

		Chlore.	Par calcul.
Perchlorure de mercure.	83,10	21,53	83,17 ;
Chlorure de potassium..	11,34	5,28	11,35 ;
Eau................	5,56		5,48.

Il s'ensuit de ce résultat, que le perchlorure de mercure contient quatre fois autant de chlore que le chlorure de potassium et 4 proportions d'eau.

A l'égard des propriétés de ce sel, il mérite d'être remarqué qu'il se dissout très-facilement dans l'eau, mais que sa solubilité dépend à un très-haut degré de la température ; en sorte qu'une dissolution, qui paraît très-claire à 18°, donne, à 15°, une telle quantité de cristaux que le liquide en paraît rempli. Si on laisse évaporer spontanément la dissolution, une grande partie du sel grimpe vers les bords du vase, sous la forme de belles dendrites d'un blanc de neige. Il ne m'a pas été possible de déterminer la forme des petites aiguilles asbestiformes ; mais, ayant versé une dissolution concentrée du sel dans un tube de verre fermé par un bout, il s'est cristallisé très-lentement à une température plus basse ; il a donné d'abord de petits cristaux de forme prismatique rhomboïdale, à angles de 112° et 78°, sur lesquels se sont ensuite déposées les aiguilles asbestiformes.

On obtient facilement une autre combinaison entre les deux chlorures de la manière suivante : Après avoir saturé à froid, de la manière décrite, une dissolution de chlorure de potassium, avec du perchlorure de mercure, on l'échauffe jusqu'à environ 30°, et on y ajoute quelques gouttes d'eau et autant de perchlorure de mercure qu'elle peut en dissoudre à la faveur de l'agitation. On la filtre alors dans un entonnoir chaud, et on la met refroidir à la température ordinaire. La première cristallisation consiste généralement, au moins en partie, en ce sel asbestiforme que j'ai décrit plus haut. La solution claire, transvasée et abandonnée à une évaporation spontanée, donne des cristaux qui ont bien la forme d'aiguilles, mais qui généralement sont moins étendus et en groupes étoilés ou en rayons divergens. Ces cristaux sont le nouveau sel. Soumis à l'analyse, ils ont donné le résultat suivant :

		Chlore.	Résultat du calcul.
Perchlorure de mercure.	75,24	19,49	74,70 ;
Chlorure de potassium..	20,97	9,95	20,38 ;
Eau.................	3,79		4,92.
	100,00		100,00.

Ce sel est par conséquent formé de deux proportions de perchlorure de mercure, une proportion de chlorure de potassium et deux proportions d'eau.

Si l'on sature de perchlorure de mercure, comme pour le sel qu'on vient de décrire, une dissolution de chlorure de potassium ; qu'on ajoute ensuite une égale quantité de cette dernière dissolution, et qu'on abandonne le mélange à une évaporation spontanée, on

obtiendra un nouveau sel cristallisé en grands et beaux cristaux (1), tantôt en prismes rhomboïdaux droits, tantôt en d'autres cristaux dérivant des premiers. Dans les prismes rhomboïdaux, dont la forme primitive est un rhomboèdre, l'inclinaison de *M* sur *M* est aussi près que possible de 110°, et celle de *P* sur *M* de 90°. Après que la dissolution eut donné des cristaux de ce sel, de la longueur d'un demi-pouce, le chlorure de potassium, excédant, commença à se déposer ; mais les nouveaux cristaux se distinguaient très-facilement des autres, non-seulement par leur forme (2), mais aussi par la couleur, qui, dans le sel prismatique, tire un peu au gris-jaune, quoique à un degré si faible que l'on ne peut s'en apercevoir que par la comparaison avec des cristaux tout-à-fait sans couleur. Au reste, on doit remarquer que les cristaux prismatiques, parfaitement transparens, ne changent point à l'air atmosphérique.

L'analyse de ce sel a donné le résultat suivant :

---

(1) Par cette évaporation spontanée, le sel grimpe en grande partie. J'ai trouvé que le meilleur moyen de prévenir cette efflorescence était de décrire une trace de suif tout autour des parois du vase, à la hauteur au-dessus de la solution à laquelle on veut laisser parvenir l'efflorescence.

(2) Il est remarquable que j'ai obtenu le chlorure de potassium en cubes, avec les bords tronqués. On sait que le sel marin cristallise de la dissolution dans l'urine en octaèdres. Haüy cite aussi le sel marin cubooctaèdre comme découverte de Delisle. (*Traité de Minéral.*, t. II, p. 133.) Mais la forme secondaire du cube que je viens de citer n'a pas encore, à ma connaissance, été observée.

		Chlore.	Par calcul.
Perchlorure de mercure.	61,31	15,88	[illegible],05;
Chlorure de potassium..	33,73	16,00	38,87;
Eau..................	4,96		4,08.
	100,00		100,00.

Ce sel est par conséquent formé d'une proportion de chacun des trois corps composans.

En supposant que l'eau, comme cela est croyable (1), entre pour deux proportions dans la combinaison précédente, on aurait ce résultat remarquable, que, dans les trois sels, le nombre des atomes de l'eau est aussi grand que celui des atomes du perchlorure de mercure. Il est encore nécessaire d'ajouter qu'ils se dissolvent, quoique très-lentement, dans l'alcool. Exposés à l'action de la chaleur, ils retiennent opiniâtrément le perchlorure de mercure, particulièrement les dernières portions; c'est pourquoi ils demandent à être exposés à une chaleur rouge soutenue, le perchlorure de mercure se volatilisant très-lentement, même dans un vase large et découvert. Cette manière de se comporter, qu'on ne trouve chez les autres sels qu'à un degré beaucoup plus faible, prouve clairement combien le chlorure du métal électropositif est combiné intimement avec le perchlorure de mercure, et que conséquemment le chlorure de potassium doit être regardé comme la base la plus forte à l'égard des acides formés par le chlore, de même que

(1) Il serait possible que le nombre des atomes de l'eau fût à celui des atomes du sel comme 3:2. Le résultat de l'analyse s'accorde de plus près avec un tel rapport.

l'oxide de potassium est la base la plus forte à l'égard des acides contenant de l'oxigène. Les rapports électro-chimiques paraissent donc, de quelque côté qu'on les considère, conserver leur liaison. L'on doit aussi remarquer cette circonstance, que le chlorure de potassium se combine avec 4 atomes de chlorure électronégatif, tandis que la plupart des autres chlorures, comme nous le verrons plus tard, ne se combinent qu'avec un ou deux. Nous ferons pourtant connaître une exception, savoir : une combinaison avec 5 atomes de perchlorure de mercure.

Enfin, je ne peux passer sous silence qu'une dissolution de perchlorure de mercure dans du chlorure de potassium, préparée pour produire le premier des sels décrits, peut dissoudre encore, après avoir été chauffée jusqu'à l'ébullition, une bonne portion de perchlorure de mercure ; mais aucune combinaison ne paraît avoir lieu, car, en faisant refroidir ou en ajoutant un peu d'eau, ce dernier chlorure se sépare encore en cristaux rayonnés, et le sel asbestiforme se dépose ensuite.

Chloro-hydrargyrias natricus. Si, à une dissolution saturée à froid de sel marin, on ajoute du perchlorure de mercure, jusqu'à ce qu'elle refuse d'en dissoudre, et que l'on abandonne la solution filtrée à une évaporation spontanée, on obtiendra une masse de cristaux en aiguilles, qui sont une combinaison des deux chlorures. Ces cristaux ne changent point du tout à l'air; et, quoiqu'ils soient le plus souvent trop tendres et trop peu définis pour que l'on puisse observer leur cristallisation, je les ai obtenus dans une circonstance assez bien formés pour pouvoir remarquer qu'ils présentent des

prismes hexaèdres irréguliers. J'ai trouvé, par deux analyses *a* et *b*, ce sel composé de :

	a	Chlore.	*b*	Chlore.	Par calcul.
Perchlorure de merc.	75,0	19,43	77,23	20,10	74,30 ;
Chlorure de sodium.	16,0	9,66	16,75	10,11	15,92 ;
Eau.	8,8		6,02		9,78.
					100,00.

Le résultat calculé a été obtenu en admettant que le sel est formé d'une proportion de chlorure de sodium, de deux de perchlorure de mercure, et de quatre d'eau.

Connaissant la propriété du chlorure de potassium, de former trois sels particuliers, j'ai cherché à produire des combinaisons semblables avec le chlorure de sodium, mais sans succès. Lorsque l'on chauffe une dissolution du sel que je viens de décrire, elle dissout bien encore une portion remarquable de perchlorure de mercure; mais, après le refroidissement, celui-ci se cristallise de nouveau, et ce qui se dépose plus tard n'est autre chose que le sel précédent. J'ai aussi ajouté, à une dissolution de chlorure de sodium saturée de perchlorure de mercure, une nouvelle quantité de dissolution de chlorure de sodium, égale à la première, et j'ai abandonné le mélange à une évaporation spontanée; mais les prismes déposés ne se distinguaient pas particulièrement du sel déjà décrit. Son analyse donne, à la vérité, quelques centièmes de chlorure de sodium de plus; mais je ne puis les attribuer qu'à un mélange mécanique, quoique les cristaux fussent plus gros, et fissent voir clairement, comme je l'ai déjà dit, une

forme prismatique hexaèdre ; mais il s'était déposé avec eux des cristaux cubiques de sel marin.

Chloro-hydrargyrias lithicus. Le chlorure de lithium dissout de la manière ordinaire le perchlorure de mercure, et il laisse, après avoir été évaporé à une chaleur douce, des cristaux en aiguilles. Une partie de la combinaison est déliquescente, mais une autre partie qui forme les aiguilles paraît se maintenir à l'air. D'après cela, on peut conjecturer que l'on a deux combinaisons en proportions différentes.

Chloro-hydrargyrias baryticus. Une dissolution de chlorure de barium saturée à froid, mêlée avec du perchlorure de mercure jusqu'à saturation, donne, après une évaporation spontanée, d'abord une petite portion de prismes rhomboïdaux surbaissés, qui ne sont autre chose que du perchlorure de mercure libre ; ensuite des aiguilles ou des lames ressemblant ordinairement à la prehnite ; enfin, de petits cristaux tabulaires, partie isolés, partie assemblés en faisceaux. Leur forme cristalline paraît être un prisme rhomboïdal oblique, dont les côtés forment des angles de 95° et 85°. Le sel se maintient dans l'air ordinaire, mais s'effleurit dans un air un peu sec. Les deux espèces de cristaux, dont on vient de parler, ont été analysées, et quoique je n'aie pas obtenu des résultats très-satisfaisans à l'égard de la proportion entre les deux chlorures, pourtant leurs analyses se sont accordées pour prouver qu'ils ne sont qu'une même combinaison.

	1re analyse.	Chlore.	2e anal.	Chlore.	Calcul.
Perchlorure de merc.	64,74	16,77	65,73	17,03 ;
Chlorure de barium.	29,49	10,44	28,67	9,76 ;
Eau.	9,77		5,60.	

Chloro-hydrargyrias stronticus. Cette combinaison, préparée comme les précédentes, est très-soluble. Elle cristallise en aiguilles cristallines permanentes à l'air.

Chloro-hydrargyrias calcius. Le chlorure de calcium forme au moins deux combinaisons avec le perchlorure de mercure. Si une solution du premier chlorure saturée à froid est mêlée au dernier, on obtient un liquide épais et huileux qui donne, par une évaporation convenable, les deux combinaisons. Lorsque la dissolution est évaporée à une chaleur uniforme et douce, ou est placée sous la cloche à évaporation, il se cristallise d'abord un sel qui quelquefois est en octaèdres réguliers, mais le plus souvent en tétraèdres. Si l'on refroidit l'eau mère de ces cristaux, il se forme des cristaux en aiguilles. Exposée à la température 0° ou au-dessous, elle se prend presque entièrement en une masse compacte et rayonnée. Ces cristaux, chauffés de nouveau à la température ordinaire d'un poêle, redeviennent fluides; et, si l'on veut obtenir une cristallisation plus parfaite, il vaut mieux exposer la dissolution à une chaleur d'environ 30°, ou la placer sous la cloche à évaporation; alors le sel se cristallise en gros prismes hexaèdres, quelquefois aplatis, quelquefois aussi en tables rhomboïdales dont les angles sont d'environ 110°.

Les cristaux du sel en octaèdres ou en tétraèdres sont transparens et très-brillans, et se maintiennent assez bien à l'air. Si on les arrose d'eau, ils deviennent blancs et se décomposent. L'eau dissout le chlorure de calcium, et laisse le perchlorure de mercure. Si l'on chauffe le mélange, ce dernier se dissout aussi; par le refroidissement, il se dépose d'abord une

portion de cristaux de perchlorure de mercure, et ensuite du sel tétraèdre. Il reste une petite portion déliquescente qui vraisemblablement est du chorure de calcium. Si on laisse long-temps les cristaux sur du papier, à un air ordinaire, mais pas trop sec, ils se décomposent par l'humidité de l'air, et laissent du perchlorure de mercure, après que le chlorure de calcium, combiné sans doute avec une petite quantité de perchlorure de mercure, a été entraîné. Deux analyses du sel tétraèdre ont donné le même résultat.

	1re anal.	Chlore.	2e anal.	Chlore.	Calcul.
Perchlorure de merc.	85,6	22,18	85,52	22,16	84,24;
Chlorure de calcium.	6,47	4,098	6,37	4,04	6,89;
Eau..............	7,93		8,11		8,87.

La composition de ce sel est représentée par :

Une proportion de chlorure de calcium ;
Cinq proportions de perchlorure de mercure ;
Huit proportions d'eau.

L'autre sel en prismes hexaèdres ou en tables rhomboïdales est très-soluble dans l'eau, et si déliquescent qu'il est difficile de le manier sans qu'il se fonde. Mais, quoique très-déliquescent à l'air, ce sel s'effleurit au contraire, et perd en grande partie son eau de cristallisation sous une cloche à évaporation sur l'acide sulfurique concentré. La meilleure manière d'obtenir les cristaux secs, et avec leur eau de cristallisation, est de les garder dans une cloche sur de l'acide sulfurique délayé. J'ai fait aussi une analyse de ce sel, mais sans obtenir un résultat très-satisfaisant, particulièrement sous le rapport de la quantité d'eau. Elle prouve pourtant que

le chlorure électronégatif contient deux fois autant de chlore que le positif : on peut le considérer comme formé d'une proportion de chlorure de calcium, de deux de perchlorure de mercure et de six d'eau.

Chloro-hydrargyrias magnesicus. Comme le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium forme deux combinaisons particulières avec le perchlorure de mercure, quoique dans d'autres proportions. Si l'on fait évaporer à une chaleur très-douce la solution de chlorure de magnésium, saturée comme à l'ordinaire avec le perchlorure de mercure, et qu'on la laisse ensuite refroidir peu à peu, il se forme beaucoup de gros cristaux minces, feuilletés, réunis en forme de croix. Si l'on décante l'eau mère des cristaux, et qu'on la met sous la cloche à évaporation, on obtient un sel cristallisé en beaux prismes rhomboïdaux comprimés. Ces deux cristallisations, formées à deux périodes différentes de l'évaporation, sont des sels particuliers que je vais décrire.

On sépare les premiers cristaux en larges feuilles, de l'eau mère adhérente, en les essuyant avec du papier absorbant, parce qu'ils sont déliquescens au plus haut degré. Le sel feuilleté, au contraire, se maintient sans altération à l'air, qu'il soit sec ou humide, et non-seulement à la température ordinaire, mais même à celle de 60° à 70°. Les feuilles cristallines ont une forme prismatique rhomboïdale; une secousse ou un choc les fait briser en plusieurs rhomboïdes obliques, presque comme le gypse. Ayant laissé une dissolution des deux sels, qui avait déjà laissé déposer, par évaporation, du sel feuilleté, mais que

j'avais redissous par un peu d'eau; ayant, dis-je, laissé cette dissolution dans une chambre chaude à un air plus sec qu'ordinairement je trouvai, quelques jours après, un sel semblable au sel de Glauber, en gros cristaux prismatiques avec beaucoup de facettes. La forme des cristaux offrait un prisme rhomboïdal; mais je ne l'examinai pas de plus près. J'ai reconnu, en les analysant, que les cristaux et le sel feuilleté étaient une même combinaison. Ce sel, presque comme le sel octaèdre de calcium, rend l'eau laiteuse au premier moment et se décompose; mais bientôt la dissolution devient transparente et reproduit, par une évaporation spontanée, des cristaux prismatiques. Ce sel se dissout facilement dans l'alcool, et cristallise de la même manière par l'évaporation.

Les analyses de chacun des sels ont donné sensiblement les mêmes résultats.

	1re anal.	Chlore.	2e anal.	Chlore.	Calcul.
Perchlorure de mercure...........	81,35	21,08	80,81	20,92	81,50;
Chlorure de magnésium...........	9,71	7,15	9,59	6,96	9,56;
Eau...............	8,94		9,60		8,94.

D'où il s'ensuit que le sel est formé de, une proportion de chlorure de magnésium, trois de perchlorure de mercure et cinq d'eau.

L'autre combinaison de chlorure de magnésium, cristallisée plus tard, forme, comme je l'ai déjà dit, des prismes rhomboïdaux surbaissés quelquefois avec les arêtes aiguës tronquées. Ce sel est une des substances les plus déliquescentes; jamais on ne peut l'obtenir sans

altération, sous la cloche à évaporation, au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Il est formé d'une proportion de chlorure de magnésium, d'une de perchlorure de mercure, et de six d'eau.

Chloro-hydrargyrias beryllicus. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux droits.

Chloro-hydrargyrias yttricus. Ce sel forme des cristaux cubiques, qui paraissent être déliquescens.

(*La suite au prochain Cahier.*)

Sur *le Palladium trouvé dans le duché de Anhalt-Bernburg.*

Par Mr C. Zinken.

La collection importante de minéraux remarquables du grand duché de Anhalt-Bernburg s'est augmentée d'une nouvelle découverte inattendue.

Depuis environ un an, des recherches ont été faites, particulièrement dans les mines d'argent du prince Victor Frédéric, à Harzgerode, pour séparer le sélénium du séléniure de plomb de Tilkerode, par la méthode de Nitzsch et Mitscherlich, et obtenir l'or et l'argent qu'il contient. Ce travail avait été confié à un jeune chimiste qui se trouvait là comme assesseur des mines, M. Enno Bennecke de Emden en Ostfrise, parce que les employés des mines n'avaient pas le temps de se charger de ce travail : il n'est pas sans difficulté, parce que le minerai dont on peut disposer ne se présente que

disséminé dans du quarz et du spath magnésien très-siliceux ; d'ailleurs les échantillons n'étaient plus aussi abondans que précédemment, et le moyen du bocardage qu'on avait essayé ne donnait plus de résultats satisfaisans. M. Bennecke a cependant parfaitement réussi dans son travail par sa persévérance et son habileté ; il a recueilli une quantité notable de sélénium, et les résidus d'or et d'argent ont été mis à profit.

Dans la séparation de l'or, après que l'argent qui le contient eût été dissous dans l'acide nitrique et précipité sous forme de chlorure d'argent, le liquide se trouva coloré en jaune. Il attira l'attention de MM. Bennecke et Rienecker, qui l'analysèrent ; mais ils n'y reconnurent qu'une réaction de fer ; et ce n'est que lorsqu'on eut fait évaporer la dissolution qu'elle donna une forte réaction de palladium. La masse de sel restante fut fondue dans un creuset brasqué, ce qui donna à M. Bennecke un alliage mal fondu et aigre de palladium avec un peu de cuivre, de fer, de plomb, etc. Cet alliage fut dissous dans l'acide nitrique, puis précipité à l'état métallique par le sulfate d'oxidule de fer en grand excès, et à la température de l'eau bouillante. Le métal, précipité, fut fondu avec du borax à une vive chaleur dans un fourneau d'essai : il s'aggloméra, et il fut séparé du borax qui y était attaché, au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Ainsi purifié, ce métal, qui contient cependant encore mécaniquement beaucoup de silice et de verre de borax, ressemble beaucoup à l'argent ; il est spongieux et partiellement bigarré de couleurs irisées ; il possède tous les caractères des métaux, et se comporte comme le

palladium. J'ai fait sur ce métal les observations suivantes :

Il est infusible au chalumeau. Il fond au courant de la lampe de Marcet, sous un jet d'étincelles, en un globule compacte, qui résiste au marteau bien plus que le platine.

L'état d'agrégation de la masse n'a pas permis de prendre exactement sa densité ; c'est pourquoi j'ai fait l'expérience de fondre le métal, au défaut d'un creuset de porcelaine convenable, dans un creuset de Hesse qui fut placé dans un creuset de plombagine, dans un fourneau qui sert ordinairement pour fondre la fonte de fer. Après avoir vivement chauffé pendant une heure, il n'y avait aucun changement dans le métal, si ce n'est que la masse s'était un peu durcie. Elle fut de nouveau mise au feu et chauffée sans interruption pendant quatre heures ; après quoi, on laissa refroidir le fourneau : les deux creusets étaient fondus ; je trouvai une quantité de grenailles de fer, et des grains de palladium entièrement fondu, en partie dans les scories qui étaient sur la grille, en partie sur une plaque de fer, qui par prévoyance avait été placée sous la grille du fourneau, afin de moins perdre de matière. Parmi les grains de palladium il s'en trouva un de 1,849 millig., parfaitement compacte et aussi ductile que la plupart des autres, mais très-dur (1). J'ai pesé ce grain à une balance hydrostatique qni était sensible à un milligramme, sous la charge de 10 grammes. Ce métal a

(1) La plupart des grains fondus étaient aigres, gris et petits ; on les a analysés pour s'assurer que ce n'était pas du carbure de palladium.

perdu, dans l'eau distillée à 10° de Réaumur, 159 milligrammes. Sa densité est par conséquent de 11,628. La pesée a été répétée plusieurs fois.

Berzelius a donné, d'après Wollaston, 11,8 pour la densité du palladium laminé, et 11,3 lorsqu'il est fondu. Le dernier nombre est peut-être trop faible, parce que le métal pesé pouvait bien n'avoir pas été entièrement fondu. J'ai versé de l'acide nitrique sur le bouton métallique; mais il n'a été attaqué que lentement. L'eau régale cependant le dissout rapidement, et forme un liquide d'un brun foncé qui, après avoir été convenablement saturé, était opaque; mais qui, délayé, ressemblait beaucoup à la solution de chlorure de platine. Le cyanure de mercure, versé goutte à goutte, décolora tout-à-coup la solution. La masse devint laiteuse, et il se forma des flocons qui se déposèrent, et se réduisirent au chalumeau en un bouton parfaitement métallique.

Après avoir acquis, par les expériences précédentes, la conviction que le métal analysé par MM. Bennecke et Rienecker était vraiment du palladium, il me resta à chercher dans quel état de combinaison il se présentait dans la nature. Je me rappelai très-bien que dans des recherches précédentes j'avais remarqué la couleur rougeâtre de la dissolution de l'or, et qu'ayant attribué cette coloration à la présence du platine, je n'avais pas poussé plus loin mes expériences. Le reste de l'échantillon que j'avais employé étant encore dans mon laboratoire, je fis aussitôt sur lui les expériences suivantes.

L'échantillon était un très-riche séléniure de plomb, aurifère, de Tilkerode. L'or est uni mécaniquement au

séléniure en petites feuilles denditriques, et en petits grains cristallins; cet or est si visible qu'il pourrait être pris pour de l'or natif dans les collections de minéraux.

L'or natif est couvert d'une couche de séléniure de plómb irisée. L'échantillon a été bouilli avec de l'acide nitrique, qui a dissout le séléniure; l'or s'est séparé pur et sous forme dendritique avec une couleur mate jaune d'or, tournant au blanc, au rouge et au gris. Il y avait aussi de petites feuilles très-minces, de couleur à peu près blanc d'argent, et si légères qu'elles nageaient sur l'eau. Outre l'or, il reste encore de petites écailles grises qui se comportent, lorsqu'on les examine avec soin, comme le séléniure de plomb. Afin de pouvoir observer bien exactement la couleur de la dissolution de l'or, je fis dissoudre dans l'eau régale les parties diversement colorées, en les isolant dans une tasse de porcelaine; je vis que la dissolution de la partie jaune devenait plus ou moins jaune, et que celle de la partie grise ou blanche prenait une teinte d'un brun rouge.

Lorsque, après une assez longue ébullition, la masse refusa de se dissoudre davantage, il s'était formé du chlorure d'argent, qui conservait encore la forme dendritique, avec un aspect spongieux. Ce chlorure d'argent retenait encore un reste d'or et de palladium. La dissolution de l'or fut mêlée avec une solution de cyanure de mercure, et il se sépara aussitôt une quantité notable de palladium. Le liquide surnageant ne contenait que de l'or et du mercure.

Mis sur la voie par ce résultat, je fis dissoudre dans l'acide nitrique la totalité des échantillons de séléniure de

plomb et de spath magnésien contenant de l'or, pour obtenir de plus belles feuilles d'or; et en même temps j'aperçus, en observant au microcope un morceau qui était dans ma collection, qu'il se trouvait dans l'or natif de petits cristaux blancs, colorés en partie en jaune, que j'avais pris précédemment, à cause de cela, pour des cristaux d'or. Ayant été assez heureux pour obtenir les écailles blanches, en très-petite quantité, il est vrai, mais cependant assez pures et en assez grande quantité pour me permettre de faire des expériences plus exactes, je fus conduit aux résultats suivans :

Le minéral se trouve avec de l'or natif implanté sous forme de petites feuilles, reconnaissables pour des tables à six côtés, tout-à-fait semblables à celles de l'osmiure d'iridium, et en petits groupes de cristaux croisés. L'or natif avec lequel se trouve le minéral est ordinairement couvert d'une couche de séléniure de plomb bigarré de couleurs souvent très-belles. Ce minéral est blanc comme le platine, et possède tout-à-fait l'éclat métallique. Lorsqu'on l'échauffe vivement, il se colore : la cassure en est feuilletée, brillante, perpendiculaire à l'axe du prisme à six faces. Il est plus aigre qu'aucun métal noble à l'état de pureté.

Lorsqu'on le grille dans un tube de verre, il répand d'abord une odeur d'huile à laquelle ressemble beaucoup celle qui s'exhale lorsque l'on grille l'amalgame de séléniure de plomb, et il se forme un anneau rouge de sélénium. L'endroit où le verre est en contact avec l'échantillon est attaqué, et il se dégage un peu de fumée blanche. Avec le borax, il forme un verre transparent, et donne en se fondant un grain métallique

aigre qui, coupellé avec du plomb, ne change pas de nature. Si l'on fait griller de nouveau le grain obtenu, il se comporte entièrement comme on l'a dit plus haut.

Il ne restait plus qu'à en faire l'examen par la voie humide. Le métal grillé, dissous dans l'eau régale bouillante, donna une liqueur brune. Il résta un petit résidu qui se comporta comme le chlorure d'argent, et par le refroidissement il se forma des aiguilles de séléniate de plomb. L'acide sulfurique donna un précipité insignifiant, et le cyanure de mercure décolora la dissolution et précipita beaucoup de palladium, comme je l'ai déjà rapporté.

D'après cela, il me semble démontré que ce minéral est une combinaison de séléniure de palladium, de séléniure d'argent et de séléniure de plomb. Il y a peu d'espoir qu'on puisse en rassembler une assez grande quantité pour en faire l'analyse quantitative. Je dois dire cependant que j'ai préparé du séléniure de palladium artificiel, pour voir comment il se comporte à la coupelle. Il est d'un blanc d'argent, aigre; la lime l'entame assez difficilement; la coupellation ne lui ôte pas son aigreur, ce qui peut être attribué à la fusion difficile du palladium. Du reste, le séléniure de palladium est très-fusible et reçoit bien les empreintes; c'est pourquoi il serait propre aux ouvrages de fusion.

Après avoir fait la découverte précédente et avoir examiné l'or avec une nouvelle attention, je pensai que l'or natif, outre une quantité notable d'argent, pouvait bien contenir aussi du palladium allié, puisque, en l'observant avec un microscope bien construit, il se pré-

sentait presque dans chaque paillette d'or de petits cristaux de séléniure de palladium imperceptibles à l'œil nu. J'ai fait des expériences sur le séléniure d'argent et le séléniure de plomb pour y rechercher du palladium ; cependant jusqu'à présent je n'en ai pu trouver aucune trace : je continue les recherches, et je ne perds pas de vue ce sujet intéressant.

Ainsi, d'après ce qui précède, la famille des séléniures doit être augmentée d'une nouvelle espèce ; savoir, du séléniure de palladium ; et avec la découverte de ce rare métal en Europe, on a en même temps démontré, pour la première fois, son existence sous forme de minéral dans une espèce particulière. Il serait à désirer que le palladium natif de Sowerby fût analysé au moins encore une fois, puisque sa cristallisation laisse presque présumer qu'il contient encore d'autres parties constituantes, telles que le palladium métallique, l'iridium et le platine.

En finissant, je préviens les amateurs de minéralogie qui voudraient me visiter, que je les mettrai en état de juger de l'exactitude de ce que j'ai annoncé, en leur montrant les raretés les plus intéressantes en minéralogie, et des échantillons de séléniure de palladium dont j'ai parlé, et que je possède dans ma collection ; mais toutefois il me serait impossible d'en faire des envois.

Note *sur la non-existence de l'acide sulfo-synapique, et sur la présence du sulfo-cyanure de calcium dans la semence de moutarde.*

Par Mr J. Pelouze.

La connaissance des principes actifs de la semence de moutarde a été, à diverses époques, l'objet des recherches d'un grand nombre de chimistes. Baumé et, après lui, MM. Deyeux et Thiberge, ont constaté la présence du soufre dans l'huile essentielle retirée de cette semence; mais de tous les travaux qui ont été entrepris sur la moutarde, le plus remarquable est celui de MM. Henry fils et Garot. Ces chimistes y ont trouvé, entre autres principes, un acide qu'ils ont cru nouveau, et auquel ils ont donné le nom d'*acide sulfo-synapique*. Ils l'ont combiné avec un grand nombre de bases, et ont analysé quelques-uns de ses sels. Son pouvoir saturant a été trouvé extrêmement faible. J'ai calculé, d'après les nombres donnés pour la composition du sulfo-synapate de baryte, que l'oxigène de la base n'est que le $\frac{1}{15}$ de l'oxigène de l'acide. Mais une chose qui paraît plus étonnante encore, c'est que, d'après les mêmes chimistes, 100 parties d'acide sulfo-synapique se combinent avec 7,7 parties de baryte et avec 9,6 parties de soude, résultat que l'on ne peut admettre comme exact, puisque le poids atomistique de la baryte est près de trois fois plus considérable que celui de la soude, et qu'elle exige par conséquent près de trois fois moins d'acide pour être saturée. Si l'on fait des calculs semblables sur les nombres donnés pour les principes élé-

mentaires de l'acide sulfo-synapique, on n'arrive à aucune spéculation théorique satisfaisante. Aucun élément n'est un multiple ou sous-multiple exact d'un autre, d'où l'on est porté à conclure que la matière sur laquelle MM. Henry et Garot ont opéré n'était pas pure (1).

M. Gay-Lussac ayant bien voulu me permettre de disposer de son laboratoire, j'ai fait quelques expériences qui m'ont prouvé que l'acide contenu dans la semence de moutarde n'est autre chose que de l'acide hydrosulfo-cyanique qui y existe à l'état de sulfocyanure de calcium. Cet acide étant volatil et la décoction de semences de moutarde rougissant d'autant plus les couleurs végétales qu'on la concentre davantage, j'ai dû commencer par m'éclairer sur la cause de cette espèce d'anomalie, et je n'ai pas tardé à m'assurer de la présence du malate acide de chaux dans la liqueur. A cet effet, j'ai traité la décoction par l'acétate de plomb, et le malate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a donné de l'acide malique, que j'ai reconnu à tous ses caractères après l'avoir purifié. La liqueur, surnageant le précipité formé par l'acétate de plomb, a été débarrassée de l'excès de ce sel par l'hydrogène sulfuré, et soumise à la distillation avec de l'acide sulfurique faible. J'en ai retiré un liquide qui m'a présenté toutes les propriétés de l'acide chyazique sulfuré de Porrett. Son odeur est piquante et se rapproche beau-

---

(1) Ses élémens, réduits en atomes, donnent : 7,7 at. de carbone, 15,6 at. d'hydrogène, 1,7 at. d'azote, 1,4 at. d'oxigène et 1 at. de soufre.

coup de celle de l'acide acétique. Il rougit fortement le tournesol. Chauffé avec un mélange d'acide hydrochlorique et de chlorate de potasse, il s'est transformé en acide sulfurique et en acide hydrocyanique. La potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte et la strontiane le saturent, et forment avec lui des sulfo-cyanures très-solubles. Ces divers sels, mêlés avec une dissolution de nitrate d'argent, y forment un précipité blanc insoluble. Avec le proto-chlorure de cuivre, on obtient également un précipité blanc qui a la propriété remarquable et tout-à-fait caractéristique d'être entièrement insoluble. Le sulfo-cyanure de plomb est très-soluble. Aussi n'ai-je pas obtenu de précipité en versant de l'acétate de plomb dans le sulfo-cyanure de calcium, obtenu directement de la décoction de moutarde après la séparation du malate acide de chaux. Mais de toutes les propriétés de l'acide hydrosulfo-cyanique, la plus remarquable est celle de produire, dans les dissolutions de fer au *maximum*, une couleur rouge cramoisie de la plus grande intensité. Cette propriété se retrouve dans tous les sulfo-cyanures solubles. Toutefois j'ai observé que, si l'on ajoute préalablement à l'acide hydrosulfocyanique ou aux sulfo-cyanures un peu d'acide oxalique, il n'y avait plus aucune coloration, et que le même acide détruisait aussi instantanément la couleur rouge du sulfo-cyanure de fer. Ce phénomène est d'autant plus singulier que la couleur rouge reparaît avec sa vivacité première, si l'on remet de nouveau du sel de fer en suffisante quantité. La belle couleur rouge du méconate de fer disparaît aussi par un peu d'acide oxalique, et reparaît, comme celle du sulfo-cyanure de fer, par une

addition suffisante de sel de fer au *maximum*. Cette propriété remarquable de l'acide oxalique ne lui appartient pas exclusivement ; il la partage avec les acides iodique, phosphorique et arsénique. Tous les autres acides ne font disparaître la couleur rouge du sulfocyanure de fer qu'autant qu'ils sont en énorme excès. Quand cette couleur a été détruite par l'acide nitrique, elle ne reparaît plus par une addition nouvelle de sel de fer peroxidé. C'est le seul qui se comporte de cette manière.

D'après ces diverses expériences, la présence de l'acide hydrosulfo-cyanique paraîtra suffisamment constatée dans la semence de moutarde ; mais le soufre qu'elle contient ne se trouve pas seulement dans cet acide, il en existe encore à l'état de liberté ; car, quand on fait bouillir la graine avec de la potasse, l'argent et l'acétate de plomb y démontrent du sulfure de potassium. J'ai brûlé de l'huile fixe de moutarde avec du nitre, et je n'y ai trouvé qu'une trace de soufre, tandis que je me suis assuré que la semence en contient presque un demi-centième de son poids. Cette semence est très-azotée. Quand on la brûle, elle donne des produits ammoniacaux en grande abondance, et si on la calcine avec de la limaille de fer, le résidu dégage par les acides beaucoup d'acide hydrocyanique et d'hydrogène sulfuré.

J'ai obtenu de l'acide hydrosulfo-cyanique en traitant immédiatement, par l'acide sulfurique affaibli, des décoctions rapprochées de moutarde ; mais on n'en obtient que très-peu de cette manière, parce que le sulfo-cyanure de calcium se trouve engagé au milieu d'une masse consi-

dérable de matières, et qu'il est en grande partie décomposé pendant la distillation ; ce qui n'est pas étonnant, puisque l'acide pur est lui-même si facilement destructible.

Il est curieux de rencontrer dans le règne organique un corps aussi compliqué dans sa nature que l'est l'acide hydrosulfo-cyanique, et on ne peut voir sans un vif sentiment de plaisir, que chaque jour on trouve, dans l'étude des êtres naturels, des composés que les chimistes forment quand il leur plaît dans leurs laboratoires. On ne peut faire que des hypothèses plus ou moins vagues sur la manière dont la force de la végétation dispose des élémens, pour donner naissance à cette infinie variété de combinaisons qu'elle nous offre. J'en hasarderai pourtant une qui a peut-être quelque fondement. Je pense que la semence de moutarde contient, comme plusieurs autres plantes, de l'acide hydrocyanique, et que cet acide, rencontrant du soufre dans un état extrême de division, se combine avec ce corps pour constituer l'acide hydrosulfo-cyanique. En effet, j'ai formé du sulfo-cyanure de fer en versant une dissolution de perchlorure de fer dans un mélange d'acide hydrocyanique et d'hydrogène sulfuré. Ce dernier acide ramène le sel de fer au *minimum*, et laisse précipiter du soufre qui entre aussitôt en combinaison avec l'acide hydro-cyanique.

L'erreur dans laquelle M. Henry est tombé en croyant trouver un nouvel acide dans la moutarde tient à ce qu'il a analysé des matières qui n'étaient pas pures ; car d'ailleurs la majeure partie des caractères qu'il a assignés à l'acide sulfo-synapique et aux sulfo-synapates, appartiennent à l'acide hydrosulfo-cyanique et aux sulfo-cya-

ures, et je dois dire qu'il a émis dans son Mémoire opinion que ces deux acides avaient ensemble beaucoup e ressemblance.

J'ai traité plusieurs fois par l'alcool d'assez grandes quantités d'huile fixe de moutarde jaune sans en voir jamais retiré aucun corps sulfuré, tandis que a graine pulvérisée et fortement exprimée en contient es quantités très-notables, et donne une décoction qui, rivée, comme je l'ai dit, de bimalate et de citrate de haux, produit avec le sulfate de cuivre et un corps désoxigénant, tel que l'acide sulfureux, du sulfo-cyanure de cuivre reconnaissable à sa couleur blanche et à son insolubilité. Outre que cette même décoction donne de l'acide hydrosulfo-cyanique par sa distillation avec de l'acide sulfurique ou de l'acide tartrique, elle cesse de colorer les sels de fer par son mélange avec un peu d'acide oxalique, se comportant dans cette circonstance, ainsi que dans toutes les autres, comme un sulfo-cyanure. Si à cela on ajoute que toutes les fois que MM. Henry et Garot ont combiné leur acide avec des bases, il s'est constamment précipité des flocons de matière étrangère, il ne sera plus douteux qu'il faille rayer l'acide sulfo-synapique de la liste des composés définis.

La composition de la semence de moutarde jaune est assez remarquable pour devoir être donnée ici ; elle est formée

D'une huile volatile ;
D'une huile fixe ;
D'un principe colorant jaune ;
D'albumine ;

D'une matière blanche cristallisable, trouvée par MM. Henry et Garot ;
De bimalate de chaux ;
De citrate de chaux ;
De sulfo-cyanure de calcium ;
Et de soufre libre.

Sur *la Salicine.*

Par MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac.

La salicine à l'état de pureté se présente sous la forme d'un corps parfaitement blanc, cristallisé en aiguilles prismatiques. Sa saveur est très-amère et a quelque chose de l'arôme de l'écorce de saule.

100 parties d'eau, à la température de 19°,5, dissolvent 5,6 parties de salicine. A chaud, sa solubilité est beaucoup plus grande ; et, à la température de l'ébullition de l'eau, elle paraît même se dissoudre en toutes proportions dans ce liquide. Elle est aussi soluble dans l'alcool ; mais l'éther et les huiles essentielles, au moins celle de térébenthine, n'en prennent pas la moindre quantité.

L'acide sulfurique concentré, versé sur la salicine, lui fait prendre une couleur rouge fort belle, ressemblant parfaitement à celle du bi-chromate de potasse.

L'acide hydrochlorique et l'acide nitrique la dissolvent sans se colorer.

La noix de galle, la gélatine, l'acétate de plomb neutre ou basique, l'alun et l'émétique ne la précipitent pas de sa dissolution.

Bouillie en excès avec de l'eau de chaux, elle ne la sature pas. Elle n'est pas susceptible de dissoudre l'oxide de plomb. Elle fond à quelques degrés au-dessus de la chaleur de l'eau bouillante, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Elle ne perd pas d'eau dans cette opération. Si la chaleur est poussée un peu plus loin que celle de son point de fusion, elle prend une couleur d'un jaune-citrin, et devient cassante comme une résine.

La salicine, brûlée avec de l'oxide de cuivre dans un appareil où l'on a fait le vide, a donné un gaz entièrement absorbable par la potasse.

La moyenne de deux analyses faites avec soin a donné, pour la composition de la salicine :

Carbone.....	=	55,491 ;
Hydrogène...	=	8,184 ;
Oxigène.....	=	36,325 ;
		100,000 ;

ou en proportions,

Carbone...	=	2,028 proportions ;
Hydrogène.	=	2,004
Oxigène...	=	1,000

la salicine est donc formée de

Carbone...	2 proport.
Hydrogène.	2
Oxigène...	1

Sa composition peut être représentée par 2 volumes de gaz oléfiant et 1 d'oxigène.

SUR *la Composition de l'acide iodeux problématique.*

PAR M. MITSCHERLICH.

J'AI déjà fait voir comment on obtenait cet acide c
biné avec la soude, et quelles sont les propriétés
possèdent les cristaux de ce sel. (*Annales de Physiq*
Je n'ai à présenter aucun nouvel argument p
décider si ces cristaux sont de l'iodite de soude ou
combinaison d'iodure de sodium et d'iodate de so
On peut en faire facilement l'analyse au moyen
l'alcool pur qui les décompose en iodate de soude e
iodure de sodium; il dissout l'iodure et laisse l'ioc
J'ai trouvé par ce procédé, et en estimant l'eau pa
perte éprouvée, que les cristaux sont composés de

Iodate de soude.....	37,1 ;
Iodure de sodium...	29,2 ;
Eau...............	33,7.

En admettant que le composé renferme une propo
d'iodate, une proportion d'iodure et vingt proport
d'eau, on aurait :

Iodate de soude.....	37,48 ;
Iodure de sodium...	28,37 ;
Eau..............	34,15.

En partageant l'oxigène contenu dans ce composé
manière que tout le sodium soit à l'état de soude, et
l'iode forme avec l'oxigène en excès un acide m
oxigéné, on aurait, pour la composition de cet acic

Une proportion d'iode........	88,75 ;
Deux proportions d'oxigène...	11,25 ;

et, pour celle de l'iodite de soude :

Acide iodeux......	53,98...	1 prop.
Soude...........	11,87...	1
Eau.............	34,15...	10

(*Annalen der Physik*. XVII. 4

Sur *la Réduction du carbone du sulfure de carbone.*

L'observation publiée par M. Becquerel sur la décomposition du sulfure de carbone par l'électricité, paraît reposer sur une erreur. Suivant M. Wöhler, il se forme, dans l'arrangement qu'a fait M. Becquerel de sulfure de carbone, de dissolution de cuivre et de cuivre, une substance qui, bien qu'elle soit noire, n'est aucunement du charbon, mais seulement du sulfure de cuivre dont la formation est due à la présence du soufre dissous dans le sulfure de carbone, et non à la décomposition de ce dernier. C'est pourquoi, d'après Wöhler, on voit un fil de cuivre se couvrir instantanément d'une substance noire (de sulfure de cuivre), si on le trempe dans une dissolution de sulfure de carbone passablement saturée de soufre. La présence de la dissolution de cuivre paraît tout-à-fait indifférente, parce que le phénomène peut se produire sans elle ; mais l'union du métal avec le soufre est très-favorisée par l'addition d'un peu d'acide nitrique à l'eau qui recouvre le sulfure de carbone. Après une demi-journée, un fil de cuivre de l'épaisseur d'environ $\frac{1}{6}$ de ligne se trouve entièrement changé en sulfure de cuivre, dans toute la partie immergée dans le sulfure de carbone. A la vérité, le sulfure de cuivre est très-compacte et montre de l'éclat dans sa cassure ; mais il n'est pas du tout cristallin.

La formation de cristaux d'oxidule de cuivre, dont parle M. Becquerel, n'a pas réussi en opérant exactement, comme il le prescrit, et en laissant les substances en action pendant plusieurs semaines.

L'expérience que l'on vient de citer n'est remarquable qu'en ce qu'elle nous fait connaître une nouvelle manière de former les sulfures métalliques.

(*Annalen der Physik*, t. xvii, p. 482.)

JOURS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	761,24	+17,2	60	762,48	+20,4	60	761,46	+22,0	54	761,00	+16,3	67	+22,0	+ 9,0	Quelques nuages.	S.
2	760,56	+20,0	62	759,46	+23,6	57	758,50	+23,5	52	757,30	+19,5	57	+24,2	+11,3	Nuageux.	S. S. O.
3	751,47	+23,7	54	750,00	+26,2	50	749,70	+22,7	55	751,70	+15,0	64	+26,5	+13,0	Très-nuageux.	S.
4	753,94	+17,5	62	754,36	+18,7	60	754,10	+20,3	52	755,40	+14,5	70	+20,3	+10,5	Quelq. pet. éclairc.	S. O. fort.
5	756,21	+21,5	56	755,61	+23,5	50	754,04	+21,7	50	754,70	+15,9	88	+23,5	+11,2	Très nuageux.	S. E.
6	757,03	+17,3	80	757,90	+16,5	77	757,83	+19,3	69	756,67	+14,7	75	+19,3	+11,9	Couvert.	N. O.
7	755,93	+15,0	87	755,08	+21,0	65	754,05	+21,2	56	754,80	+11,4	83	+21,3	+10,6	Nuages.	O.
8	755,07	+16,3	60	755,95	+16,0	62	755,77	+15,8	61	750,54	+12,3	88	+17,0	+12,0	Quelq. pet. éclairc.	O. N. O.
9	756,12	+14,0	76	756,02	+14,7	74	755,62	+15,9	70	755,90	+12,5	90	+16,2	+ 9,0	Couvert.	N. O.
10	750,40	+16,0	74	756,50	+15,5	75	756,55	+18,0	60	758,40	+13,0	75	+18,0	+10,5	Petite pluie.	N. O.
11	758,26	+17,8	69	757,86	+19,0	62	757,22	+17,7	56	757,50	+14,0	88	+19,0	+11,2	A demi couvert.	O.
12	755,27	+16,0	78	754,10	+20,5	61	753,30	+18,5	64	752,55	+15,3	88	+20,5	+12,5	Couvert.	S. O.
13	754,50	+17,2	60	754,07	+17,5	56	753,45	+17,5	55	752,74	+12,0	80	+17,5	+ 9,4	Couvert.	O.
14	751,58	+15,1	67	751,06	+16,0	61	750,25	+16,3	58	749,73	+11,7	80	+16,3	+10,6	Couvert.	O.
15	746,80	+13,5	72	747,46	+15,1	63	747,90	+12,2	72	749,50	+ 9,0	80	+15,1	+ 7,7	Très-nuageux	O. fort.
16	748,34	+12,8	74	748,70	+17,3	61	748,60	+17,3	58	750,72	+11,3	82	+17,3	+ 6,5	Eclaircies.	S. O.
17	752,02	+16,5	60	752,21	+17,2	60	752,05	+16,7	64	753,48	+11,0	89	+17,2	+ 8,5	Très-nuageux.	O.
18	755,00	+13,3	68	754,73	+17,5	55	754,05	+17,8	50	752,90	+13,3	65	+17,8	+ 9,0	Couvert.	S. O.
19	750,76	+18,0	57	750,88	+18,7	62	751,06	+18,5	53	751,60	+12,7	76	+19,0	+12,5	Très-nuageux.	S. O. fort.
20	750,86	+15,6	80	750,94	+18,3	60	750,52	+17,3	60	748,88	+14,0	90	+18,3	+11,3	Couvert.	O.
21	744,15	+17,0	89	743,72	+19,7	70	742,50	+19,2	76	741,70	+16,0	85	+19,7	+13,2	Couvert.	O. S. O.
22	741,00	+14,8	78	741,34	+19,0	64	742,72	+14,8	65	747,60	+13,4	82	+19,5	+12,3	Nuageux.	S. O.
23	753,10	+15,2	58	753,47	+19,2	50	753,20	+21,1	49	753,30	+16,5	70	+21,1	+10,5	A demi couvert.	S. O.
24	753,74	+21,8	60	753,97	+22,8	56	753,62	+23,8	51	752,76	+19,0	75	+23,8	+15,0	Couvert.	O. S. O.
25	750,03	+23,2	72	749,24	+26,2	64	748,30	+27,2	64	746,88	+23,8	82	+27,0	+17,0	Quelq. pet. nuages.	S. E.
26	750,70	+22,3	67	751,73	+22,3	64	752,00	+23,8	60	751,84	+17,0	90	+24,1	+16,5	Couvert.	S. S. O.
27	752,00	+20,9	70	752,67	+23,5	61	753,23	+22,5	60	754,95	+17,5	70	+23,5	+15,6	Eclaircies	O. N. O.
28	756,35	+19,3	74	755,62	+23,3	61	754,42	+24,5	61	754,05	+17,0	86	+24,5	+11,8	Nuageux.	S.
29	756,23	+20,0	64	756,23	+22,0	62	755,93	+23,5	55	756,14	+19,0	65	+25,5	+13,1	Quelq. pet. éclairc.	O.
30	756,56	+15,3	80	756,26	+19,3	70	756,15	+22,5	61	755,67	+19,3	64	+22,5	+14,0	Eclaircies.	N. E.
1	756,69	+17,8	67	756,34	+19,6	63	755,87	+20,0	58	756,44	+14,5	76	+20,8	+10,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	752,32	+15,6	68	752,21	+17,7	60	751,81	+17,4	59	751,91	+12,4	82	+17,8	+ 9,9	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 7,60
3	751,39	+19,0	70	751,42	+21,7	62	751,21	+22,3	60	751,49	+17,9	77	+23,1	+14,0	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 7,065
	753,46	+17,5	69	753,31	+19,7	62	752,97	+19,9	59	753,29	+14,9	78	+20,6	+11,6	Moyennes du mois,	+ 16,1.

Expériences *sur l'écoulement des eaux par des orifices rectangulaires allongés.*

Lettre *de M.* D'Aubuisson *à M.* Arago.

Toulouse, le 20 juin 1830.

Les pompes qui élèvent les eaux pour les fontaines de notre ville, les versent d'abord dans une cuvette établie à la partie supérieure du Château-d'eau. Cette cuvette est divisée en deux compartimens, par une cloison formée d'une feuille de cuivre, et percée, à une certaine hauteur, d'une suite horizontale d'orifices rectangles de $0^m,10$ de long sur $0^m,01$ de large, lesquels sont séparés par des intervalles de $0^m,01$ de largeur. L'eau arrive dans le compartiment de derrière, d'où elle passe dans celui de devant, en traversant les orifices de la cloison, et en se tenant derrière et au-dessus d'eux à une hauteur de $0^m,03$ à $0^m,05$, selon qu'elle est en plus ou moins grande quantité. C'est notre *appareil de jauge*.

Pour conclure de ces indications le volume d'eau élevé, il fallait connaître avec exactitude la dépense d'un de ces orifices sous une certaine *charge*.

Comme ils sont percés en minces parois, et que les expériences de Bossut, Michelotti et de M. Hachette, paraissent avoir résolu le problème de leur débit, peut-être avec plus d'exactitude qu'aucun des problèmes de l'hydraulique usuelle, il semble qu'on pouvait appliquer ici, avec confiance, la formule générale basée sur ces expériences ($0,62\, S \sqrt{2gh}$).

Cependant on avait, dans notre cas :

1°. De petites charges ; et l'on sait qu'alors la dépense est un peu plus considérable que celle qui est donnée par la formule ci-dessus.

2°. Nos orifices sont fort allongés ; et quoique la plupart des auteurs aient avancé, qu'à section et charge égales, la dépense effective demeurait la même, quelle que fût la forme de l'orifice ; cependant une suite d'expériences que j'avais faites en 1828, au Château-d'eau même, sur un orifice de $0^m,30$ de long sur $0^m,01$ de large, percé dans une feuille de fer-blanc, sous des charges de $0^m,018$, $0^m,0305$, $0^m,054$, $0^m,64$ et $0^m,081$, m'avait respectivement donné 0,70, 0,71, 0,71 et 0,69, pour coëfficient de réduction, ou, en termes usités, pour *coëfficient de contraction de la veine fluide* : tandis que, sous de pareilles charges, M. Castel n'avait eu que de 0,64 à 0,66 pour des orifices carrés de $0^m,01$ de côté, et de 0,66 à 0,67 pour des orifices circulaires de $0^m,01$ de diamètre.

3°. On admet encore que, lorsque deux orifices sont ouverts l'un près de l'autre, le produit obtenu est moindre que la somme des produits de chacun d'eux, s'il était ouvert isolément ; on cite en preuve des expériences faites sur les *empèlemens* des portes d'écluse du canal du Midi ; chaque porte en a deux, à 3 mètres environ l'un de l'autre, et leur ouverture a généralement $0^m,63$ mèt. carrés de surface : dans cinq endroits différens, on a d'abord levé une seule vanne, et la dépense a été, terme moyen, les 0,615 de la dépense théorique ; la seconde vanne a été ensuite ouverte, et le rapport n'a plus été que de 0,549 ; les charges étaient de $1^m,90$

à $2^m,02$ (1). Les conséquences de ces observations ont été généralisées et admises ; M. Navier en fait mention dans ses notes sur l'*Architecture hydraulique* de Belidor, page 289.

D'après ces faits et les doutes auxquels ils donnaient lieu, je crois qu'il était nécessaire de consulter directement l'expérience sur la question que nous avions à résoudre, et de le faire avec toute l'exactitude possible.

A cet effet, je fis exécuter une caisse en fer-blanc, de forme cubique, ayant $0^m,35$ de côté. Elle était divisée en deux compartimens par une cloison verticale qui ne descendait pas jusqu'au fond : sur sa face antérieure, et dans une plaque de cuivre de $0^m,002$ d'épaisseur, en ligne horizontale, étaient trois ouvertures rectangulaires ; celle du milieu avait $0^m,10$ de long et $0^m,01$ (ou plutôt $0^m,0102$) de large ; les deux autres, qui en étaient séparés par un intervalle de $0^m,01$, avaient même largeur et $0^m,08$ de long. Une sorte d'auge, soudée à la caisse, recevait l'eau qui sortait par l'orifice du milieu, et la tenait séparée de celle qui coulait par les autres. Sur une des faces latérales du compartiment antérieur était une plaque à coulisse qui servait de déversoir.

La caisse, ainsi disposée, fut établie près d'une borne-fontaine, dans une cour de l'Hôtel-de-Ville. Un tuyau adapté à la bouche de cette borne, et qui plongeait dans le compartiment de derrière, y portait l'eau. Celle-ci passait au-dessous de la cloison (*cloison de calme*, en

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Toulouse*, t. II, p. 51-55, 1782 ; *Histoire du Canal du Midi*, par le général Andréossi, t. I, p. 251.

terme de fontainier), remontait tranquillement dans le compartiment antérieur, s'arrêtait au niveau du déversoir, et coulait par les orifices de la plaque de cuivre qui se trouvaient plus bas : celle qui sortait par l'orifice du milieu, et qui tombait dans l'auge placée au-dessous, était reçue dans un cuvier, qu'on avait préalablement jaugé avec grand soin, à l'aide d'un double décalitre étalon. Une échelle appliquée sur son intérieur indiquait la hauteur à laquelle le fluide s'y élevait.

Lorsqu'on voulait opérer, on commençait par s'assurer que la caisse et le cuvier étaient bien de niveau; puis on bouchait les orifices latéraux qui devaient l'être; ce qui se faisait avec autant de facilité que d'exactitude, à l'aide de cartes enduites de suif que l'on appliquait contre leur bouche intérieure : on élevait ou baissait ensuite la plaque-déversoir, de manière qu'elle fût au point convenable, pour que l'eau se maintînt à la hauteur voulue au-dessus du bord supérieur des orifices, durant l'écoulement. Ces hauteurs, comprises dans les limites de celles qu'on devait avoir au Château-d'eau, étaient de $0^m,015$, $0^m,025$, $0^m,035$, $0^m,045$ et $0^m,055$. On les obtenait avec une grande précision, à l'aide d'une tige en fer, traversant à vis une règle placée sur la caisse, et terminée en une pointe que l'on descendait jusqu'à ce qu'elle fût exactement au niveau requis. On ouvrait ensuite le robinet du tuyau portant l'eau à la caisse, jusqu'à ce que la superficie du fluide (lequel coulait d'ailleurs par les orifices non fermés) fût en contact avec la pointe : ce contact se vérifiait à diverses reprises durant l'expérience. Lorsque l'écoulement était bien réglé, on admettait dans le cuvier l'eau sortant de

l'orifice du milieu, on l'y recevait pendant dix minutes, et, au bout de ce temps, mesuré à l'aide d'une bonne montre à secondes, on le détournait brusquement; et quand toute oscillation avait cessé dans le cuvier, on prenait note de la hauteur à laquelle elle s'y était élevée.

L'expérience ainsi faite, on la répétait, ou bien l'on passait à la suivante : en tout, on en a eu 23; les résultats en sont indiqués dans le tableau suivant.

Toutes ont été exécutées, les 4 et 5 de ce mois, par M. Castel, contrôleur des eaux de la ville, assisté de deux fontainiers exercés : il y a mis cette grande et scrupuleuse exactitude qui le caractérise, et dont je vous ai entretenu dans une autre circonstance. J'avais tracé la marche à suivre, et je me suis borné à être témoin de la manière dont on opérait.

Je rappelle que l'orifice du milieu avait :

En longueur.................... $0^{m},1000$;
En largeur (dimension verticale)... 0 ,0102.

Charge sur le centre de l'orifice.	Dépense de l'orifice du milieu.			Dépense moyenne.	Coëfficient conclu de la moyenne.
	Les 2 orifices latéraux fermés.	Un orifice latéral ouvert.	Les 2 orifices latéraux ouverts.		
mètres.	litres en 1 m.	litres.	litres.	litres.	
0,0201	0,466 0,464	0,465	0,467 0,467	0,465	0,728
0,0301	0,560 0,564 0,565	0,563	0,563 0,562 0,561	0,563	0,720
0,0401	0,650 0,643	0,650	0,651	0,650	0,719
0,0501	0,722	0,720	.....	0,721	0,715
0,0601	0,787	0,783 0,789 0,789 0,778	.....	0,786	0,710

Nous fûmes très-étonnés en voyant la parfaite égalité dans la dépense de l'orifice du milieu, soit que les orifices latéraux fussent ouverts, soit qu'ils fussent fermés; les différences n'étant pas d'un centième, et tantôt en plus, tantôt en moins, doivent être négligées. La petitesse de celles qu'on voit dans le tableau, sous une même charge, montre la grande précision avec laquelle M. Castel opérait; car, à chaque expérience, il avait à refaire presque toutes les dispositions pour mettre et maintenir dans la caisse le niveau de l'eau à une même hauteur.

Notre savant professeur de physique, M. Boisgiraud, dont tout le mérite vous est connu, fut témoin d'une de ces expériences; en sa présence, sous une charge de $0^m,0301$, l'eau qui sortit de l'orifice du milieu, en 9 minutes, s'éleva dans le cuvier à $0^m,545$: on ouvrit ensuite les deux orifices latéraux, et celui du milieu, durant le même temps, donna $0^m,548$. Mais, dit M. Boisgiraud, en comparant nos résultats avec ceux qu'on avait obtenus sur le canal du Midi, peut-être l'intervalle qui sépare vos orifices n'est-il pas assez grand pour donner lieu à une diminution du produit? Sur cette remarque, on boucha de suite une partie des deux orifices latéraux, de manière à avoir des intervalles de 0,05, au lieu de 0,01, et l'on obtint encore $0^m,545$ d'eau dans le cuvier.

Tous ces faits, sur l'exactitude desquels on ne saurait élever aucun doute, indiquent :

1°. Que, sous de petites charges, le coëfficient de contraction augmente, lorsque la charge diminue : on l'admettait.

2°. Contre ce qui était admis, ils indiquent que le

coëfficient propre aux orifices rectangulaires allongés n'est plus le même que celui des orifices circulaires ou carrés : pour les premiers, nous venons d'avoir de 0m,71 à 0m,72, et, pour les autres, on n'a eu que de 0m,64 à 0m,67.

3°. Qu'au moins, sous de petites charges, un et deux orifices ouverts à côté d'un autre ne diminuent, en aucune manière, la dépense de celui-ci.

De *l'Inclinaison de l'aiguille aimantée dans le nord de l'Asie, et des observations correspondantes des variations horaires faites en différentes parties de la terre.*

PAR M. ALEXANDRE DE HUMBOLDT.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 7 juin 1830.)

J'AI l'honneur d'offrir à l'Académie des Sciences quelques résultats des recherches de magnétisme terrestre auxquelles je me suis livré avec assiduité depuis mon absence de Paris, surtout pendant le cours d'un long voyage que j'ai fait l'année dernière dans le nord de l'Asie. C'est un tribut de reconnaissance, un faible hommage dû à des savans dont les lumières m'ont guidé dans des entreprises lointaines.

Un premier tableau annexé à ce Mémoire renferme les inclinaisons de l'aiguille aimantée, observées pendant mon voyage aux montagnes de l'Oural et de l'Altaï, aux montagnes de la Dzongarie chinoise et à la mer Caspienne.

Pour pouvoir juger du degré de précision qui a été obtenu en employant deux aiguilles, dont les pôles ont chaque fois été retournés, j'ai ajouté les résultats partiels. L'erreur moyenne de toutes les observations a été de 1',7; souvent elle a été au-dessous d'une minute, ce qui, comparé aux résultats obtenus il y a quinze ans, prouve l'excellence de construction dans les instrumens que la physique et l'astronomie doivent à M. Gambey. J'ai constamment observé en plein air dans des endroits dont je pouvais déterminer la position astronomique et la hauteur au-dessus du niveau de la mer au moyen de deux baromètres de Fortin et de Bunten. En Sibérie, comme dans mon voyage aux Cordilières de l'Amérique, j'ai mis beaucoup de soin dans le choix des lieux d'observation. Ce soin est surtout nécessaire pour la détermination de l'intensité des forces magnétiques. Je n'ai point encore eu le temps, depuis mon retour, de faire les réductions que nécessitent les observations de l'intensité. Il est presque superflu d'indiquer que j'ai fait osciller plusieurs cylindres à la fois, et que, par mes propres observations, les différens systèmes de forces sous l'équateur magnétique au Pérou, à Paris, Naples, Berlin, Moscou, Tobolsk et aux rives de l'Obi, sont comparables entre eux. J'ai tiré un grand parti dans ce voyage d'une tente dont tous les anneaux métalliques étaient en cuivre rouge : je n'en ai cependant fait usage que lorsque les pluies et l'horrible violence des vents du sud-est, qui viennent de la steppe des Kirguises ou du plateau de la Tartarie chinoise, m'y ont forcé. Comme il appartient aux voyageurs de présenter les élémens numériques qui doivent servir de base aux théories de la

distribution du magnétisme terrestre, j'ai toujours préféré la précision à la multiplicité des résultats. Je le devais d'autant plus que le but principal de l'expédition faite par ordre de l'empereur de Russie, était dirigé vers des recherches géognostiques et l'inspection des travaux des mines. La rapidité et la longueur de ce voyage de terre (il était de 4200 lieues de France de 25 au degré, parcourues en moins de dix mois de temps) ont été de quelque importance pour la théorie du magnétisme. J'ai visité de Saint-Pétersbourg à Tobolsk, et au désert de Baraba, plusieurs points que deux observateurs munis des mêmes instrumens, MM. Hansteen et Erman fils, avaient visités avant moi, circonstance favorable aux recherches sur les variations périodiques de l'inclinaison et de l'intensité magnétique. Tandis que MM. Hansteen et Erman ont suivi la route directe de Tobolsk à Irkutsk par Tomsk, nous nous sommes portés (MM. Ehrenberg, Gustave Rose et moi) depuis Tara au sud-est par Barnaul sur Buchtorma, et de là le long de la ligne des Cosaques de l'Irtysch sur Miask, le sud de l'Oural, Orenbourg, Astrakhan, la steppe des Calmoucks, le Don, Woronesch et Moscou. C'est ainsi que le même genre d'observations d'inclinaison et d'intensité a été exécuté *simultanément* dans le sud-ouest et le nord-est de la Sibérie, ce qui favorisera la connaissance précise de l'état magnétique du globe dans la majeure partie de l'Asie boréale. J'apprends que M. Hansteen, dont le noble dévouement pour les sciences a eu des résultats si heureux, est de retour du lac Baikal; il a aussi été à Barnaul et dans une partie des contrées que j'avais visitées avant lui, jusqu'à 83° de long. à l'ouest

du méridien de Paris. Ce concours de circonstances et le retour vers les mêmes points de l'est feront connaître le degré de confiance que méritent nos observations. La grande multiplicité des pôles magnétiques, imaginés pour expliquer les différentes manifestations de la charge magnétique de notre planète, font sentir de plus en plus le besoin de bien préciser les élémens numériques. Le système de Newton, simple et imposant par sa simplicité même, a fait oublier le système compliqué des épicycles de Ptolémée. C'est aux géomètres de nous débarrasser, par quelques grandes vues, de cette complication des pôles magnétiques. M. Kupfer me mande tout récemment « qu'en comparant les résultats de M. Hansteen à ceux que je lui ai communiqués en partant, et qui (sans indication de la position astronomique (1) des lieux) ont été insérés dans le *Bulletin de la Société impériale des naturalistes de Moscou*, 1829, n° 10, l'accord des résultats lui a paru très-satisfaisant. »

Les phénomènes magnétiques du globe ne dépendent point, dans leurs grands rapports, pas plus que la distri-

(1) Le calcul de mes observations astronomiques n'étant point encore terminé, je n'ai indiqué, dans le tableau des inclinaisons magnétiques, les positions que d'après le recueil du général Schubert. Je ne me suis permis que quelques rectifications dans les latitudes et dans la longitude de Barnaul, que l'on place trop à l'ouest, comme je l'ai trouvé pendant mon séjour dans cette ville, au commencement d'août. M. Hansteen a aussi obtenu le même résultat par ses chronomètres.

bution climatérique de la chaleur , les changemens mensuels et horaires de la pression de l'atmosphère, la direction des vents et la fréquence des pluies, de simples influences de localité. Ce sont de grands phénomènes qui embrassent le globe entier, sur lesquels influent la forme des continens, la chaleur intérieure de la terre, etc. Le mouvement progressif des nœuds (les points d'intersection de l'équateur magnétique et de l'équateur terrestre), dirigé de l'est à l'ouest, a été découvert par M. Morlet, et développé par M. Arago, d'après les observations de Cook et de Duperrey, de Vancouver et de Freycinet. Il se manifeste dans les deux hémisphères. Le changement de latitude magnétique, qui est le résultat de ce mouvement de translation, change en même temps l'inclinaison. Le long espace de temps écoulé depuis mes premières observations magnétiques faites avec un instrument de Le Noir qui avait été exécuté d'après les idées de Borda, et qui par conséquent était entièrement semblable aux instrumens de M. Gambey, m'a permis de déterminer les changemens annuels d'inclinaison (à des époques données) avec une précision de quelques fractions de minute. Ici, comme dans les recherches astronomiques, la précision augmente avec le nombre des années écoulées. Cette diminution d'inclinaison, causée par le mouvement des nœuds et modifiée par la *forme* de la courbe qui représente l'équateur magnétique, a été l'objet d'un Mémoire (1) que j'ai lu à l'Aca-

(1) Un extrait de ce Mémoire se trouve dans le Journal de Poggendorf, t. xv, p. 319-356. Le même extrait renferme le tableau de mes observations d'intensité et d'inclinaison

démie de Berlin, le 2 avril 1829, immédiatement avant mon départ pour la Sibérie. La comparaison de 1798 et 1810 donne, pour Paris, 5′ de diminution annuelle; celle de 1810 et 1825 donne 3′,3. Ce ralentissement dans la diminution de l'inclinaison à Paris, n'avait pas échappé à la sagacité de M. Arago, qui en a déjà parlé dans l'*Annuaire* du bureau des longitudes pour l'an 1825. Le voyage qu'a fait ce savant en Italie, il y a cinq ans, m'a fourni d'autres comparaisons. Je trouve de 1805 à 1826, pour Florence, une diminution annuelle de 3′,3; pour Turin, 3′,5; pour Berlin, 3′,7; pour la Havane, de 1800 à 1822, en me fondant sur les observations du capitaine Sabine, 3′,9. Il est bien remarquable (et ce phénomène tient sans doute à quelque chose qui se passe localement dans l'intérieur du globe) qu'à Gottingue, placé entre deux endroits qui se correspondent quant à la diminution annuelle, on ne trouve, d'après les observations que j'y ai faites avec le plus grand soin, une fois (1803) avec M. Gay-Lussac et une autre fois (1826) avec M. Gauss, que 2′,8 au lieu de 3′,3 et 3′,7. Lyon fournirait pendant vingt ans un ralentissement de diminution plus considérable encore (1′,7); mais les résultats obtenus par M. Arago et par moi ne sont peut-être pas tout-à-fait comparables, chacun de nous ayant observé sur des points très-éloignés, dans une vallée où

---

magnétique, faites de 1798 à 1803, depuis 48° 50′ lat. bor. jusqu'à 12° lat. aust., et depuis 3° 2′ long. or. jusqu'à 106° 22′ long. oc., en France, en Espagne, aux îles Canaries, dans l'océan Atlantique, en Amérique et dans la mer du Sud. Ce tableau n'avait point encore été publié.

s'élèvent des collines de roches appelées jadis primitives.

Pour agrandir le champ des recherches magnétiques auxquelles je me suis livré avec une prédilection particulière dès ma première jeunesse ; pour embrasser sous un même point de vue les différens phénomènes, qui tous remontent à une même source, j'ai fait construire, dès mon retour dans ma patrie, dans un jardin très-spacieux et situé à l'extrémité de la ville de Berlin, une petite maison entièrement dépourvue de fer, semblable à celle de l'observatoire royal de Paris. Une série régulière d'observations de variations horaires de la déclinaison magnétique, y a été commencée le 5 février 1829 et suivie (deux à trois fois par jour) jusqu'au 20 mars. Elle a été reprise avec la même régularité en automne par M. Dove, avantageusement connu par ses recherches sur la direction des vents et leur influence sur les hauteurs barométriques. Ce n'était cependant pas pour ce genre d'observations journalières, faites aux seules époques des *maxima* et *minima* de déclinaison, que j'avais fondé cet établissement : le but principal que je voulais atteindre était l'observation continue, d'heure en heure, plusieurs jours et plusieurs nuits de suite, correspondante à des observations également continues faites avec le même instrument en différens lieux de la terre. Je m'étais exercé à ce travail assez pénible dans les années 1806 et 1807, où, conjointement avec M. Oltmanns, j'observai, vers l'époque des équinoxes et des solstices, d'heure en heure, le plus souvent de demi en demi-heure, 4, 7 et même 9 jours et autant de nuits. Je reconnus alors des *maxima* et *minima* nocturnes,

et ces affolemens singuliers, ces *orages magnétiques* qui reviennent dans les hautes latitudes quelquefois plusieurs nuits de suite aux mêmes heures, et qui, par l'extrême étendue des élongations, rendent l'observation (la détermination du milieu des oscillations) presque impossible. Ce travail, exécuté avant mon établissement en France, en 1807, nous a fourni 1500 résultats tirés de plus de 6000 observations partielles. Les tableaux de ces résultats ont été déposés dans les archives de l'Observatoire de Berlin. La lunette aimantée de Prony, dont nous nous servions alors, donnait, par l'éloignement du signal, la certitude de 7 à 8 secondes. L'état politique de l'Europe ne présentait alors aucune facilité pour obtenir des observations correspondantes à des époques fixées d'avance.

Le travail le plus précis et le plus important qu'on ait jamais entrepris sur les phénomènes du magnétisme terrestre, et particulièrement sur les mouvemens horaires de l'aiguille et la perturbation qu'éprouve ce mouvement par des aurores boréales et des tremblemens de terre dans les contrées les plus éloignées, est le travail suivi par M. Arago, à l'Observatoire royal de Paris, pendant un si grand nombre d'années. Les physiciens attendent avec impatience la publication de ses résultats; ils offriront un *type* de mouvemens à une latitude donnée. C'est M. Arago aussi qui a pu tirer des conséquences importantes de plusieurs observations de M. Kupfer, qui étaient correspondantes aux siennes, sans qu'il y eût eu aucune convention antérieure entre ces deux physiciens. Je n'ai fait qu'accomplir ses vœux, en profitant de mes loisirs et de mes voyages pour établir un cours d'observa-

tions simultanées quatre ou sept fois par an (1), d'heure en heure, de jour et de nuit, pendant trente-huit heures consécutives. J'ai obtenu qu'une boussole de Gambey fût placée dans l'intérieur d'une mine à *Freyberg*, où l'extrême égalité de température facilite les observations de M. Reich sur les changemens réguliers et irréguliers que semble éprouver l'intensité des forces. A ma prière, l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg et M. le curateur de l'Université de Kasan (2) ont fait construire des pavillons magnétiques; M. Kupfer, auquel le magnétisme doit d'importans travaux, observe à *Saint-Pétersbourg*; M. Simonoff à *Kasan*. Le premier me mande que des démarches ont été faites pour établir un instrument de Gambey à Moscou, et qu'il y a de l'espoir d'étendre notre ligne d'observations correspondantes jusqu'à *Sitka*, où résidera (sur la côte nord-ouest de l'Amérique) le baron de Wrangel, célèbre par son expédition aux mers Polaires; à *Péking*, dans la maison des missionnaires russes, et à *Arkhangel*, où M. Reiveni, officier de la marine, s'est rendu pour lever une carte de la mer Blanche. Nous recevons déjà des observations de *Nicolajeff*, en Crimée, ou l'amiral Greigh, cédant à l'invi-

(1) M. Kupfer a proposé, et cette proposition a été assez généralement adoptée, d'observer le 20 et 21 mars, le 4 et 5 mai, le 21 et 22 juin, le 6 et 7 août, le 23 et 24 septembre, le 5 et 6 novembre, le 21 et 22 décembre, depuis 4 heures du matin du premier jour jusqu'à minuit du second. Nous insistons, si la multiplicité des époques fixées paraissait onéreuse, sur les solstices et les équinoxes.

(2) M. de Moussin Pouschkin.

tation de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg, a ordonné l'établissement d'un pavillon destiné aux observations des variations horaires. A Berlin, M. Encke veut bien se charger de ce travail pendant mes fréquentes absences de la capitale : il est secondé par le zèle de MM. Poggendorf, Dirichlet, Dove et Magnus. En Amérique, M. Boussingault, qui ne néglige rien de ce qui peut avancer les différentes parties de la physique du globe, observe avec assiduité la boussole de Gambey à Marmato, sur la pente orientale de la Cordilière de Chôco, dans la province d'Antioquia, par 5° 27′ de lat. bor. Je l'ai engagé à concourir avec nous aux mêmes époques. De Kasan à Marmato, où sont placées les deux boussoles de Gambey, il y a plus de 125° de longitude. Je m'empresse de faire hommage à l'Académie, parmi les pièces annexées à ce Mémoire, des tableaux d'observations magnétiques correspondantes de

Berlin,
Freyberg (seul observatoire souterrain),
Pétersbourg,
Kasan,
Nicolajeff,
Marmato, dans l'Amérique méridionale,

depuis le 2 novembre 1828 jusqu'au 5 mai 1830, à huit époques convenues. J'ose me flatter que ce travail, tout en prouvant l'utilité de ce genre d'observations correspondantes à de grandes distances, offrira quelque intérêt en le comparant aux observations faites à l'Observatoire de Paris. Il serait surtout à désirer d'avoir des établissemens magnétiques stables à la Nouvelle-Hollande, au cap de Bonne-Espérance, à

l'Ile-de-Bourbon et au Pérou, sur différens points de l'hémisphère austral. Ce serait avancer la théorie du magnétisme que de travailler à étendre la ligne des observations correspondantes, et de réunir partout, aux observations des variations horaires, la détermination précise de la déclinaison absolue et de l'inclinaison de l'aiguille, de l'intensité des forces, etc. Ces données ne peuvent acquérir une grande importance que par des établissemens stables, où l'on répète la recherche des élémens numériques à des époques fixes, et à l'aide des mêmes instrumens. Les voyageurs qui traversent un pays dans une seule direction et à une seule époque, ne peuvent que préparer un travail que réclame le tracé complet des lignes sans déclinaison, à des époques également espacées. Heureux si les faibles essais des voyageurs, dont je suis appelé à plaider la cause, contribuent à donner de l'impulsion à un genre de recherches qui a tant d'intérêt pour les progrès de l'art nautique, et qui conduira un jour à mieux connaître la constitution de l'intérieur du globe, à différentes latitudes.

Berlin, le 20 mai 1830.

11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] juillet.	
12	Barnoul.	53	19	81	50		68 9,8	68 8,8	68 10,8	4 août.	La longitude est peut-être encore un peu plus orientale.
13	Zmeinogorsk.	51	8	80	25		66 5,5	66 5,9	66 5,1	8 août.	La célèbre mine (Schlangenberg) de l'Altaï.
14	Ustkamenogorsk...	49	56	79	55		64 47,6	64 48,0	64 47,2	20 août.	Près des limites de la Dzongarie chinoise.
15	Omsk.	54	57	71	13		68 54,2	68 56,3	68 52,2	27 août.	
16	Petropawlowsk, ...	54	52	66	48		68 18,4	68 18,2	68 18,6	30 août.	
17	Troitzk..........	54	5	59	13		67 14,2	67 14,6	67 13,7	3 sept.	N. 14-17, sur la ligne des Cosaques de l'Irtysch et du Tobol.
18	Miask.	54	58	57	44		67 40,2	67 41,5	67 39,0	6 sept.	
19	Zlatooust.	55	8	57	28		67 43,2	67 42,9	67 43,6	9 sept.	
20	Kyschtim.	55	37	57	58		68 45,9	68 44,4	68 47,5	12 sept.	N. 18-20, dans l'Ural méridional ou des Baschkires.
21	Orenburg.	51	46	52	46	15	64 40,7	64 41,5	64 39,9	25 sept.	Vis-à-vis la steppe des Kirghises de la petite Horde.
22	Uralsk.	51	11	49	2		64 19,3	64 18,5	64 20,2	28 sept.	Steppe des Cosaques du Laik.
23	Saratow.	51	31	43	44		64 40,9	64 39,1	64 42,7	4 oct.	
24	Sarepta.	48	30	41	59		62 15,9	62 16,6	62 15,2	9 oct.	
25	Astrakhan.	46	21	45	45		59 58,3	59 59,7	59 57	20 oct.	
26	Ile Birutschicassa, dans la mer Caspienne.	45	44	45	18		59 21,4	59 21,6	59 21,2	15 oct.	
27	Woronesch.	51	39	36	54		65 12,0	65 9,2	65 14,9	29 oct.	

SUITE

De l'Essai sur la question de savoir, si le chlore, l'iode et plusieurs autres métalloïdes sont des corps formant, comme l'oxigène, des acides et des bases.

PAR Mr P. A. DE BONSDORFF.

Chloro-hydrargyrias cericus. On l'obtient en cristaux cubiques permanens à l'air. Ce que j'ai dit des trois derniers sels se fonde sur mes anciennes expériences dont le journal a été perdu.

Chloro-hydrargyrias manganosus. Une dissolution de chlorure de manganèse saturée de perchlorure de mercure, abandonnée à l'air, ou mieux encore placée sous la cloche à évaporation, donne d'abord du perchlorure de mercure ; mais l'eau mère, soumise à une nouvelle évaporation, fournit de beaux cristaux transparens, d'un rouge clair, dont la forme est un prisme rhomboïdal. Les cristaux dérivés sont des prismes à 6, 8 et 10 faces. Ces divers cristaux se maintiennent assez bien dans l'air lorsqu'il est un peu sec, comme, par exemple, en hiver, dans une chambre ; mais, en été, ils tombent en déliquescence : on ne les manie qu'avec peine, et l'humidité de la respiration suffit pour les faire fondre. Sous la cloche à évaporation, ils perdent bientôt de l'eau de cristallisation, et s'effleurissent dans toute leur masse. L'analyse en a été faite en excluant soigneusement la présence de l'air qui aurait décomposé le chlorure de manganèse, et on a obtenu la composition suivante :

		Chlore.	Calcul.
Perchlorure de mercure.	57.60	14.92	57.77;
Chlorure de manganèse.	26.15	14.49	27.00;
Eau................	16.25	......	15.23;

ou bien :

une proportion de chaque chlorure et quatre d'eau.

Chloro-hydrargyrias zincicus. Une dissolution de chlorure de zinc, saturée de perchlorure de mercure, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, donne des prismes rhomboïdaux de perchlorure de mercure de la plus grande netteté. L'eau mère ne cristallise plus qu'avec peine, même sous la cloche à évaporation; elle donne tantôt des aiguilles prismatiques, tantôt des tables, qui sont très-déliquescentes.

Chloro-hydrargyrias ferrosus. Le proto-chlorure de fer, en cristaux rhomboïdaux verts, étant dissous dans l'eau, prend facilement le perchlorure de mercure, et en laisse déposer une portion par l'évaporation, comme les chlorures de manganèse et de zinc. L'eau mère, placée sous la cloche à évaporation, donne de beaux prismes rhomboïdaux, d'un jaune de miel, qui, tant par leurs faces primitives que par leurs faces secondaires, sont isomorphes avec les cristaux du sel de manganèse. Les cristaux se main[illegible] difficilement à l'air, à moins qu'il ne soit extraordinairement sec; mais, dans son état ordinaire, ils tombent en déliquescence, et se décomposent lentement en déposant une poudre d'un brun-jaune. Puisque ce sel est isomorphe avec le sel de manganèse, il doit, comme lui, être formé d'une proportion de chaque chlorure et de quatre d'eau.

Chloro-hydrargyrias cobalticus. Ce sel se forme dans les mêmes circonstances que les précédens. On l'obtient en beaux cristaux prismatiques d'un rouge-bleuâtre, isomorphes avec les cristaux des sels formés par le manganèse et par le fer. Il coule facilement à l'air ordinaire, mais il se conserve dans un air sec.

Chloro-hydrargyrias niccolicus. La dissolution de chlorure de nickel, saturée de perchlorure de mercure, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit d'abord des petits cristaux d'une forme tétraédrique régulière, d'un vert pomme clair. Ce sel est constant à l'air; suivant toute apparence, il doit avoir la même composition que le sel de calcium cristallisé comme lui; mais il n'a pas été analysé. L'eau mère cristallise ensuite, surtout sous la cloche à évaporation, partie en longs cristaux prismatiques, partie en prismes rhomboïdaux courts, très-obliques, dont l'angle obtus de la base est d'environ 130°. Le sel se maintient dans un air sec, mais non dans l'air ordinaire peu desséché.

Chloro-hydrargyrias cupricus. Ce sel se forme dans les mêmes circonstances que les précédens. Il se présente en aiguilles prismatiques, ou en faisceaux; il se maintient assez bien à l'air.

Le perchlorure de mercure ne paraît avoir aucune affinité avec le chlorure de plomb; il ne s'en dissout que peu, et la dissolution ne donne point de cristallisation distincte.

Après avoir examiné les sels que forme le perchlorure de mercure, comme principe électro-négatif, nous nous occuperons de ceux qui résultent de la combi-

naison du chloride de platine avec les chlorures métalliques électro-positifs.

Chloro-platinates.

On sait généralement que le chloride de platine agit clairement sur la teinture de tournesol, comme un acide; mais l'on n'a pas remarqué jusqu'à présent que les chlorures électro-positifs la rétablissent, ou au moins diminuent notablement la réaction. Il s'entend que le chloride de platine doit être pur et exempt d'acide hydrochlorique ou d'acide nitrique; mais il mérite d'être remarqué, que, pour le débarrasser des matières étrangères qui accompagnent ordinairement le platine, il est nécessaire de le faire cristalliser. Lorsque la teinture de tournesol a été rougie par du chloride de platine pur, et que l'on y ajoute la dissolution du chlorure d'un métal électro-positif, sa couleur tourne au bleu de violette ou au bleu-rougeâtre, et d'une manière d'autant plus prononcée que l'on ajoute plus de chlorure. Cet effet augmente en laissant subsister quelque temps le mélange. Les chlorures qui ont été soumis à cette épreuve sont ceux de sodium, de barium, de strontium, de manganèse, de zinc, de magnésie et de chaux; les trois derniers surtout ont montré une très-forte réaction. La meilleure manière de l'observer est de comparer l'une avec l'autre, après les avoir étendues, la teinture qui a été rougie, et celle dans laquelle on aura mis seulement un des chlorures précédens. On conçoit d'ailleurs facilement que la teinture de tournesol ne peut revenir exactement à sa couleur primitive, attendu que toutes les combinaisons du chloride de platine avec les

cristallin, si la dissolution a été trop concentrée. Il se maintient à l'air, mais il s'effleurit par la chaleur. On l'a analysé en le chauffant dans une boule soufflée sur le milieu d'un tube, et en faisant passer dans l'appareil un courant de gaz hydrogène desséché, tant que le papier de tournesol a indiqué le dégagement d'acide hydrochlorique. Le résidu, qui était un mélange de platine et de chlorure de strontium, a été analysé par l'eau, et la perte que le sel a éprouvée, après avoir tenu compte du chlore qui était combiné avec le platine, a été attribuée à l'eau.

		Chlore.	Calcul.
Chloride de platine....	52.52	22.29	52.64;
Chlorure de strontium.	24.64	10.99	24.81;
Eau................	22.84	.....	22.55;

c'est-à-dire que le sel est formé de

1 proportion de chlorure de strontium;
2 de chloride de platine;
8 d'eau.

Chloro-platinas calcicus. Si l'on mêle le chlorure de calcium avec le chloride de platine, et qu'on abandonne la dissolution dans un air sec à l'évaporation spontanée, elle donne tantôt des cristaux en dendrites, comme le fait quelquefois le sel ammoniac, tantôt une masse d'un jaune de feu, gélatineuse et transparente. Pour obtenir le sel bien cristallisé, on doit employer le chlorure de calcium en excès. En faisant évaporer la dissolution à une douce chaleur, puis refroidir, le chlorure de calcium cristallise avec le sel de platine; mais, en plaçant la masse cristalline sur du papier absorbant,

le chlorure de calcium tombe en déliquescence et s'imbibe dans le papier, tandis que le sel de platine reste. On l'a obtenu une fois en petits prismes rhomboïdaux. Une douce chaleur le dépouille de son eau de cristallisation, et le réduit en une poudre jaune mate ; mais il la reprend à l'air. L'analyse en a été faite comme celle du sel de barium ; et quoique la quantité d'eau, déterminée par une seule expérience, et que je trouve s'élever à plus de 20 pour cent, ne soit pas très-exacte, on peut admettre que le sel est formé de

1 proportion de chlorure de calcium ;
2 proportions de chloride de platine ;
8 proportions d'eau.

Chloro-platinas magnesicus. Cette combinaison forme, avec les chloro-platinates suivans, une série très-intéressante de sels, ayant tous une forme cristalline isomorphe, et aussi, à ce qu'il paraît, la même constitution chimique. En général, leurs autres caractères, au moins pour la plupart de ces sels, sont absolument les mêmes ; en sorte que l'un d'eux étant connu, les autres le sont aussi. On les obtient facilement, en mêlant la dissolution aqueuse du chloride de platine avec les chlorures électro-positifs, et en l'abandonnant à l'évaporation spontanée. La nouvelle combinaison cristallise bientôt, et se distingue aisément par son aspect propre de l'un ou de l'autre de ses composans qui aura été mis en léger excès. D'ailleurs des circonstances particulières, telles que le mélange de l'un ou de l'autre des sels composans, et surtout la température et l'humidité de l'air, ont de l'influence sur la

cristallisation du sel. Quelquefois on obtient des prismes à 6 pans réguliers, dérivant d'un rhomboèdre d'environ 130°; d'autres fois ce sont des cristaux aciculaires, et très-souvent des faisceaux rayonnés d'un éclat soyeux. En général, les sels très-solubles dans l'eau cristallisent de la deuxième manière, lorsque leur dissolution ne contient point d'excès d'aucun des deux sels composans, et que l'air est sec; dans le cas contraire, ils cristallisent de la première manière.

Le sel de magnésium est d'un jaune d'or; il se maintient sans altération dans l'air, et supporte une douce chaleur sans s'effleurir. Chauffé plus fortement, il perd son eau de cristallisation, et forme une poudre d'un brun-jaune terne, remarquable par la propriété de reprendre à l'air toute l'eau que le sel a perdue, et de reproduire une masse adhérente avec sa couleur jaune primitive. Cette poudre, arrosée avec un peu d'eau, dégage de la chaleur et prend de l'agrégation.

Le sel, qui avait été soumis à l'analyse, avait été cristallisé plusieurs fois et était en aiguilles fines. L'eau a été déterminée en exposant le sel à une douce chaleur, tant qu'il a diminué de poids.

Il a perdu par là les deux tiers de l'eau qu'il contenait. On l'a ensuite soumis, dans un creuset de platine fermé, à une chaleur rouge soutenue, et le résidu, qui était un mélange de platine et de magnésie, a été traité par l'acide hydrochlorique pour séparer ces deux corps. Mais la couleur jaune de la dissolution y faisant soupçonner la présence du platine, on l'a évaporée et calcinée fortement, et on a renouvelé la même série d'opérations jusqu'à ce qu'il ne restât plus de pla-

tine en dissolution. La quantité de métal, qui, dans la première opération, ne s'élevait qu'à 0,380, a été ainsi portée à 0,385. Le résultat de l'analyse a fait voir que le sel, dans son état primitif, est formé de :

1 proportion de chlorure de magnésium ;
2 proportions de chloride de platine ;
6 proportions d'eau ;

et que, à l'état de poudre d'un brun-jaune, il retient encore deux proportions d'eau.

Chloro-platinas manganosus. Ce sel ressemble à celui de magnésie, et ne s'en distingue que par une couleur jaune plus foncée, et parce que la poudre qui reste après le dégagement de l'eau de cristallisation possède une couleur d'un jaune citron clair. L'analyse qui en a été faite a donné la même composition que pour le sel précédent, savoir :

1 proportion de chlorure de manganèse ;
2 proportions de chloride de platine ;
6 proportions d'eau.

Chloro-platinas ferrosus. Ce sel a été préparé comme les sels précédens ; mais, à cause de sa prompte altération, soit à l'air, soit en dissolution dans l'eau, il vaut mieux l'évaporer dans le vide ou sous la cloche à évaporation. Sa couleur est d'un jaune foncé. Pour l'analyser, on l'a décomposé par le chlorure de potassium. Le *chloro-platinate* de potassium a été lavé sur un filtre avec de petites quantités d'eau et desséché. L'eau mère et les eaux de lavage ont été évaporées à siccité, et le résidu a été mis en digestion avec l'alcool.

Il est resté un mélange du chlorure de potassium qui

avait été employé en excès, et d'un peu de chloro-platinate de potassium. On l'a traité plusieurs fois avec de petites quantités d'eau pour séparer le chlorure de potassium, et le chloro-platinate restant a été réuni à celui déjà obtenu. La dissolution alcoolique, qui contenait le chlorure de fer, a été évaporée, puis traitée par l'acide nitrique, et enfin décomposée par l'ammoniaque pour avoir le peroxide de fer, et par suite le chlorure de ce métal. En suivant ce mode d'analyse, on a obtenu, pour la composition du sel :

		Chlore.	Calcul.
Chloride de platine...	60.45	25.66	59.05;
Chlorure de fer.......	21.32	12.09	21.98;
Eau................	18.23	.....	18.97;

ou en proportions,

1 proportion de chlorure de fer;
2 proportions de chloride de platine;
6 proportions d'eau.

Ce sel étant isomorphe avec les deux sels précédens, et ayant une composition semblable, on est autorisé, avec assez de vraisemblance, à supposer que les autres sels, qui cristallisent exactement de la même manière que ceux-ci et qui nous restent à examiner, ont aussi la même composition.

Chloro-platinas zincicus. Des dissolutions concentrées de chaque chlorure se mêlent avec chaleur, et laissent déposer aussitôt un sel jaune aciculaire. En ajoutant un peu d'eau, les cristaux se dissolvent; mais ils se reproduisent tout-à-fait semblables par l'évaporation. En faisceaux radiés, le sel possède un éclat soyeux de

la plus belle couleur jaune d'or, qui ne s'altère pas à l'air.

Chloro-platinas cadmicus. Ce sel se comporte comme le précédent ; mais, pour la couleur, il se rapproche le plus du sel de manganèse.

Chloro-platinas cobalticus. Ressemble tout-à-fait au sel précédent, jusqu'à sa couleur qui cependant est un peu plus foncée.

Chloro-platinas niccolicus. Ses caractères sont absolument les mêmes que ceux du sel de cobalt ; sa couleur est d'un jaune verdâtre. Par l'évaporation spontanée, il a été obtenu plusieurs fois successivement cristallisé en aiguilles et en prismes hexaèdres.

Chloro-platinas cupricus. Le sel ressemble au précédent, même par sa couleur, qui cependant est d'un vert plus foncé, presque d'un vert olive-clair. Il se maintient dans un air échauffé pendant l'hiver ; mais il tombe en déliquescence dans un air peu sec ou pendant l'été. Le mieux, pour l'obtenir cristallisé, est de placer sa dissolution sous la cloche à évaporation ; mais il ne faut pas y laisser le sel trop long-temps ; car il s'effleurit bientôt, et prend une couleur d'un gris verdâtre-terne. Je l'ai obtenu d'abord en beaux prismes à six pans, terminés par les faces d'un rhomboèdre ; mais, dans plusieurs expériences postérieures, je ne l'ai obtenu qu'en aiguilles ou en faisceaux radiés. Ce sel, ainsi que les quatre précédens, sont formés de

2 proportions de chloride de platine ;
1 proportion de chlorure électro-positif ;
6 proportions d'eau.

Chloro-aurates.

Les combinaisons du chloride d'or avec le chlorure de potassium et le chlorure de sodium sont déjà connues; Javal a donné la composition de la première, et Figuier celle de la seconde. On va voir ci-après que le chloride d'or, comme les chlorides de mercure et de platine, peut former avec les chlorures des métaux électro-positifs des combinaisons cristallisables.

On obtient facilement ces combinaisons en mêlant une dissolution de chloride d'or dans l'acide hydrochlorique avec la dissolution du chlorure d'un autre métal, pour le mieux en petit excès, et en évaporant à une douce chaleur pour dessécher le sel, et chasser tout l'acide hydrochlorique. Après la dissolution du sel dans l'eau, on le fait cristalliser aisément, soit par l'évaporation spontanée lorsqu'il n'est pas déliquescent, ou, pour parler plus exactement, lorsque l'air est sec comme celui d'une chambre pendant l'hiver; soit, et c'est un moyen plus sûr, sous la cloche à évaporation. Les cristaux peuvent être séparés facilement du chlorure en excès, et, par des cristallisations répétées, on peut les obtenir purs. Tous ces sels sont très-solubles dans l'eau, et se dissolvent aussi dans l'alcool.

Chloro-auras baryticus. Ce sel, dont la couleur est jaune, se présente en prismes rhomboïdaux surbaissés ou en tables, dont l'angle obtus est de 105°. Il se maintient dans l'air sec, mais il coule dans l'air ordinaire.

Chloro-auras stronticus. Il est aussi jaune. On l'obtient en prismes romboïdaux permanens à l'air.

Chloro-auras calcicus. Il cristallise en longs prismes rhomboïdaux, présentant ordinairement une cristallisation aciculaire. Il est permanent dans un air sec; mais il coule dans un air qui l'est peu. Pour en faire l'analyse, on en a mis $0^{g},562$ dans une petite capsule de verre, que l'on a chauffée d'abord doucement pour chasser toute l'eau, puis jusqu'au rouge, jusqu'à cessation de tout dégagement de chlore. Le résidu, du poids de $0^{g},339$, a été traité par l'eau, qui a dissous 0,077 de chlorure de calcium, et a laissé 0,262 d'or métallique. Cette quantité d'or était combinée avec 0,140 de chlore, et prenant pour le poids de l'eau la différence entre le poids du sel employé et celui des deux chlorures, on a,

		Chlore.	Calcul.
Chloride d'or.......	71.53	24.91	73.54;
Chlorure de calcium.	13.70	8.68	13.45;
Eau...............	14.77	.....	13.01;

c'est-à-dire que le sel est formé de

1 proportion de chlorure de calcium;
3 proportions de chloride d'or;
6 proportions d'eau.

Chloro-auras magnesicus. En plaçant la dissolution de ce sel sous la cloche à évaporation, on l'obtient facilement en prismes rhomboïdaux surbaissés, dont les faces latérales forment des angles d'environ 72 et 108 degrés; la couleur en est d'un très-beau jaune citron. Il se maintient pendant l'hiver dans l'air chaud d'un appartement; mais il coule pendant l'été. A une douce chaleur, il perd son eau de cristallisation, se fond en

un liquide d'un brun foncé, qui exhale du chlore, et enfin se dessèche. On l'a analysé en réduisant l'or au moyen de l'hydrogène, de la même manière que pour l'analyse du chloroplatinate de strontium. Le résidu a été traité par l'acide hydrochlorique qui a laissé l'or; et, en chauffant fortement la dissolution, on a obtenu la magnésie. Le sel a ainsi été trouvé composé de :

		Chlore.	Calcul.
Chloride d'or..........	64.50	15.91	66.10;
Chlorure de magnésium.	11.00	8.10	10.40;
Eau..................	24.50	.....	23.50;

ou bien de

1 proportion de chlorure de magnésium;
3 proportions de chloride d'or;
12 proportions d'eau.

Chloro-auras manganosus. On l'obtient en prismes rhomboïdaux jaunes, qui coulent en été, mais se maintiennent en hiver. Il est très-vraisemblable qu'il est isomorphe avec les sels précédens.

Chloro-auras zincicus. Il a l'apparence et la couleur du sel de magnésium, avec lequel il est parfaitement isomorphe. Il se maintient à l'air ordinaire, ou même peu desséché. Il est, sans aucun doute, composé comme le sel de magnésium.

Chloro-auras cadmicus. Il est d'une couleur plus foncée que les sels précédens; il cristallise en aiguilles prismatiques, permanentes à l'air.

Chloro-auras cobalticus. On l'obtient par l'évaporation spontanée en longs prismes rhomboïdaux très-obliques, d'un jaune foncé et permanens à l'air.

Chloro-auras niccolicus. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux surbaissés, d'un jaune vert, isomorphes avec les sels de magnésium et de zinc. L'été il coule, mais l'hiver il se maintient sec.

Chloro-Palladiates.

De même que le chloride d'or, celui de palladium entre en combinaison avec les chlorures des métaux électro-positifs, lorsque, après avoir ajouté à sa dissolution un peu d'acide hydrochlorique, on le mêle avec la dissolution d'un autre chlorure. On doit évaporer le mélange à siccité, dissoudre le résidu dans l'eau, et évaporer la dissolution à l'air, ou sous la cloche à évaporation. Tous les chloro-palladiates qui ont été examinés sont très-solubles dans l'eau, et la plupart d'un brun marron; ils sont aussi solubles dans l'alcool. Les sels formés par le chlorure de potassium et par le chlorure de sodium sont connus, quant à leur existence. Les suivans ont été étudiés sous le rapport de leurs caractères, mais aucun n'a été analysé.

Chloro-palladias bariticus. Il se présente en rayons et en dendrites, comme la mousse, qui grimpent vers les bords du vase, et sont permanens à l'air.

Chloro-palladias calcicus. Il se présente en cristaux prismatiques, d'un brun clair, qui sont déliquescens.

Chloro-palladias magnesicus, est en aiguilles prismatiques, permanentes dans un air sec, mais déliquescentes dans l'air ordinaire peu desséché.

Chloro-palladias manganosus. Ce sel se présente en cubes, ou peut-être en rhomboèdres, peu différens

du cube. La couleur en est si foncée qu'ils paraissent noirs par réflexion ; ils sont permanens à l'air.

Chloro-palladias zincicus. Sous la cloche à évaporation on l'obtient en cristaux rayonnés divergens, d'un brun marron, qui tombent promptement en déliquescence dans l'air ordinaire.

Chloro-palladias cadmicus. On l'obtient sous la cloche à évaporation en fines aiguilles, d'une très-belle couleur marron ; il ne devient pas humide à l'air.

Chloro-palladias niccolicus. L'évaporation spontanée le fournit en rhomboèdres, ou plutôt peut-être en prismes rhomboïdaux, d'un brun verdâtre foncé, dont les angles latéraux diffèrent à peine de 90°. Il est permanent à l'air, du moins pendant l'hiver.

Les combinaisons que je viens de décrire, et qui renferment comme élément électro-négatif le chloride d'un des quatre métaux suivans, le mercure, le platine, l'or et le palladium, sont celles dont je me suis plus particulièrement occupé, sous le rapport du but que je m'étais proposé. Le petit nombre d'expériences que j'ai faites avec d'autres chlorures, tels que ceux d'antimoine et d'étain, paraissent conduire à des analogies tout-à fait semblables ; mais elles n'ont pas encore été assez étendues, ou n'ont pas fourni des résultats assez certains pour qu'il en soit fait mention ici.

D'après le plan que j'avais donné dans le Mémoire envoyé à M. Gay-Lussac, et imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, XXXIV, 142, j'avais fait, dans l'hiver de 1826, quelques essais semblables avec l'iodide de mercure, et j'avais préparé quelques sels que je n'avais fait que citer dans ce Mémoire. Quoique depuis

ce temps il ait été fait un travail sur les combinaisons des iodures de quelques métaux, avec les iodures d'autres métaux plus électro-positifs, par un Français, M. Boullay, qui, sans connaître mes recherches, a été conduit à peu près par les mêmes vues théoriques, je veux faire connaître en peu de mots les expériences que j'avais faites en tant que me le permettra la perte de mon journal, et seulement ce qui a échappé à Boullay, ou qu'il a, je crois, mal observé. Ma nomenclature pour les sels d'iode est analogue à celle des sels du chlore.

Iodo-hydrargirias kalicus. On l'obtient directement en saturant d'iodide de mercure une dissolution froide d'iodure de potassium, et l'abandonnant sous la cloche à évaporation. On l'obtient aussi en dissolvant du chloride de mercure dans l'iodure de potassium, et faisant évaporer jusqu'à cristallisation. Si l'on traite la masse desséchée par l'alcool, le sel cherché se dissout et laisse le chlorure de potassium. Par l'un ou l'autre procédé, le sel cristallise en aiguilles prismatiques, qui sont déliquescentes dans l'air humide de l'été.

Iodo-hydrargyrias natricus. Préparé comme le sel précédent, d'après le premier procédé, il fournit, sous la cloche à évaporation, de gros cristaux prismatiques rhomboïdaux, d'un jaune de soufre, avec beaucoup de faces secondaires. Il coule promptement à l'air.

Iodo-hydrargyrias zincicus. On l'obtient en saturant l'iodure de zinc d'iodide de mercure, et en plaçant la dissolution sous la cloche à évaporation. Il se cristallise d'abord de l'iodide de mercure en beaux octaèdres rouges ou en cristaux cubiques; vient ensuite le sel de zinc en prismes jaunes, à six pans, terminés par des pyra-

mides aiguës ; une fois, il a été obtenu en prismes rhomboïdaux courts. Il est déliquescent, même dans l'air ordinaire sec.

Iodo-hydrargyrias ferrosus. On le prépare comme les sels précédens ; mais en évitant, autant que possible, de l'exposer à l'air, ainsi que sa dissolution, parce qu'il s'y décompose très-vite. C'est pour cela qu'il est préférable de filtrer et d'évaporer sa dissolution dans le vide, ou au moins sous la cloche à évaporation. Les cristaux, qui sont des prismes d'un beau jaune, se couvrent bientôt d'une poussière d'un brun de rouille.

M. Boullay a pris pour une véritable combinaison la dissolution de l'iodide de mercure en excès dans son propre sel, comme on le voit pour le sel de zinc et plusieurs autres combinaisons des iodures. Ce n'est pas ici le lieu de combattre cette assertion ; mais il me paraît tout-à-fait évident que ces dissolutions d'iodide de mercure en excès ne peuvent être prises pour des combinaisons, tant que les quantités d'iodide dissoutes dépendent de celle de l'eau et de la température. La même observation s'applique à la manière dont Boullay considère la dissolution de l'iodide de mercure dans la solution aqueuse du chlorure de potassium. Dans mes premières recherches, j'avais aussi considéré cette puissance dissolvante de l'iodide de mercure ; mais je n'avais pu considérer la solution comme une composition chimique, tant par la raison que je viens de dire que parce que tout le chloride de mercure se sépare par le refroidissement.

(Traduit librement des *Annalen der Physik*. XVIII. 115 et 247.)

Sur *la Théorie des chlorures.*

Par Mr J. Dumas.

Depuis plusieurs années j'ai adopté, dans mes cours publics, à l'égard des chlorures, une opinion qui ne m'est point particulière, mais que je crois avoir appuyée de faits plus concluans que ceux qu'on a coutume d'invoquer en sa faveur. J'ai toujours attaché peu d'importance, sous le point de vue chimique, au mode de combinaison des chlorures avec l'eau ; tous les phénomènes que cette science a besoin de prévoir ou d'expliquer, pouvant l'être avec une égale facilité, soit que l'on suppose que les chlorures décomposent l'eau, soit que l'on admette qu'ils s'unissent à elle sans altération réciproque. Mais s'il en est ainsi dans les considérations communes de la chimie-pratique, il n'en est pas de même quand on cherche à démêler, dans l'ensemble des composés connus, quelque loi générale qui préside à leur formation, qui en règle les formes, et dont l'application rigoureuse permette de soulever avec quelque probabilité le voile qui nous cache encore certaines questions de la théorie générale.

Sous ce point de vue, la question des chlorures, qui me paraissait, dans l'application, d'un intérêt si mince, prenait alors à mes yeux un caractère particulier d'intérêt. Aussi, à plusieurs époques, ai-je essayé de m'en former une idée nette en la soumettant à des épreuves expérimentales. M. Fresnel avait bien voulu, à ma prière, tenter quelques essais sur ce sujet. Il s'agis-

sait, dans ces épreuves, d'étudier le mode d'action de la lumière sur l'eau, l'acide hydrochlorique, quelques oxides et les chlorures correspondans, soit secs, soit dissous. Il était possible que ces expériences n'amenassent aucun résultat positif ; mais le contraire pouvait avoir lieu. M. Fresnel a dû faire sur l'acide arsénieux et sur le chlorure d'arsenic quelques expériences préalables. Sa longue maladie ne lui permit pas de les continuer.

Privé de l'assistance de ce célèbre physicien, je cherchai plus tard, dans l'examen attentif des réactions des chlorures, s'il ne serait pas possible d'en trouver qui fussent de nature à éclaircir la question. Pendant plusieurs années, ce sujet m'a donc occupé, et cependant j'aurais hésité à soumettre encore mes idées au jugement du public. Mais M. Sérullas a publié récemment une Note dans laquelle il discute la question des chlorures, pour le cas particulier du chlorure d'iode. Il paraît disposé à croire que le chlorure d'iode décompose l'eau, mais il ajoute que la question n'est pas franchement décidée à son égard. Or, il y a déjà long-temps que, dans mes cours, j'emploie précisément le chlorure d'iode, comme étant celui qui permet le plus aisément de décider cette question de théorie.

Il est, en chimie, des questions à double face, sur lesquelles nous ne pouvons pas nous prononcer aujourd'hui. Quelques-unes, d'un commun accord, sont bannies de l'enseignement et des ouvrages qui le concernent. A leur égard, on s'est arrêté aux résultats immédiats de l'expérience, on a repoussé toute opinion qui aurait voulu conduire au-delà.

Il est sans doute très-facile, en effet, d'expliquer les phénomènes de la chimie, en supposant que les corps réputés simples renferment tous de l'hydrogène, et que c'est celui-ci qui s'unit à l'oxigène dans les oxides qu'ils produisent. Mais, pour que ce point de vue devienne utile à discuter, il faut des faits à son appui. Tant qu'on n'aura pas démontré la présence de l'hydrogène dans un seul corps réputé simple, la doctrine phlogistique, quelque vraie qu'elle pût être au fond, ne pourrait être considérée que comme une vue ingénieuse de l'esprit.

Il n'en est plus de même, quand on a seulement à choisir entre divers modes d'arrangement moléculaire. Alors, en effet, la discussion ne roule point sur la présence ou l'absence d'un corps, sur laquelle l'expérience peut prononcer en dernier ressort ; elle roule sur un mode de disposition entre les molécules, qu'il nous est impossible de vérifier. Toutes les opinions peuvent être, en quelque sorte, également permises en ce cas, dès qu'elles satisfont à l'ensemble des faits. Tel est aujourd'hui l'état de la question à l'égard des sels.

Les chimistes admettent en général que les acides et les bases s'unissent pour former les sels, sans qu'il y ait aucune altération dans leur mode antérieur de combinaison. Mais on pourrait dire également que les acides s'emparent de l'élément négatif de la base, pour former un nouveau composé qui s'unit au métal ou au corps positif. M. Davy a plusieurs fois émis cette opinion, que M. Dulong a appliquée aux oxalates. Il est possible que cette manière de voir soit quelque jour admise, mais pour le moment je crois qu'elle n'est ni appuyée ni démentie par aucun fait. Ainsi l'on pour-

rait tout aussi bien expliquer les faits de la chimie, en supposant que l'acide sulfurique s'unît à la potasse, qu'en admettant que l'acide sulfurique s'empare de l'oxigène de la potasse, pour s'unir ensuite au potassium. Dans ce dernier point de vue, tous les sels deviennent des composés analogues aux chlorures ; tous les acides secs, des corps analogues au cyanogène ; tous les acides hydratés, des hydracides ; et sans doute la préférence qu'ont paru lui accorder MM. Davy et Dulong tient à cette vue d'ensemble et d'harmonie générale.

Tel était précisément l'état de la question, à l'égard des chlorures et des corps analogues, quand je m'en suis occupé. Il ne serait point difficile de prouver que, à partir de l'époque où MM. Gay-Lussac et Thenard ont posé nettement la question relative au chlore, on est resté dans une hésitation continuelle à l'égard des chlorures dissous. Entre les chlorures et l'eau on peut admettre une décomposition réciproque, de laquelle résultent de l'acide hydrochlorique et un oxide, et, par suite, un hydrochlorate, tout comme on peut supposer que la dissolution se passe sans réaction aucune.

Depuis vingt années, les mêmes personnes ont admis, à cet égard, des opinions contraires, selon les circonstances. Il est certains phénomènes qui s'expliquent plus facilement dans la théorie des hydrochlorates ; il en est d'autres dont l'exposition devient plus simple dans l'hypothèse des chlorures dissous. On admettait donc l'une ou l'autre de ces opinions, suivant les convenances du moment.

Je vais reproduire et discuter les argumens en faveur de la théorie des hydrochlorates. Ils sont tous ras-

semblés avec soin dans le *Traité de Chimie* de M. Thenard, qui a adopté cette théorie.

Le premier se tire de l'existence non contestée de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Mais il est facile de prouver que, en raison de sa nature particulière, l'ammoniaque ici ne peut être comparé aux oxides. Les chlorures secs, dans la doctrine phlogistique, deviendraient évidemment des composés de chlore, d'hydrogène et d'un radical inconnu, tout comme l'hydrochlorate d'ammoniaque est formé de chlore, d'hydrogène et d'azote. J'ai rappelé cette théorie à dessein, il y a quelques instans, pour montrer que l'hydrochlorate d'ammoniaque ne prouve rien, puisqu'on peut ranger les chlorures métalliques dans la même catégorie que lui, en adoptant un point de vue qui n'a rien d'improbable.

Je place au second rang l'argument que M. Chevreul a tiré de la couleur des chlorures dissous. Cet habile chimiste a fait observer que les chlorures secs, produits par des métaux capables de former des sels colorés, ont toujours des couleurs différentes de celles des sels qui leur correspondent. Ces mêmes chlorures dissous nous offrent, au contraire, des couleurs analogues à celles des sels correspondans : d'où l'on peut conclure que les chlorures dissous sont des sels, c'est-à-dire, des hydrochlorates. Cette observation est probablement la plus importante qu'on ait faite jusqu'à présent relativement à la théorie des chlorures. Cependant elle n'est pas de nature à entraîner la conviction : elle repose sur un genre de caractère dont les causes sont trop occultes, pour que nous puissions apprécier sa valeur. En outre,

si l'on voulait admettre le mode de combinaison que MM. Davy et Dulong ont supposé dans les sels ordinaires, la ressemblance des couleurs ne prouverait plus rien, les sels ordinaires ayant, dans cette hypothèse que j'ai citée plus haut, non sans motif, une composition semblable à celle des chlorures.

On voit que les raisons les plus décisives en apparence ne font qu'augmenter nos doutes et nos incertitudes, quand on les discute à fond et qu'on les examine sous les divers points de vue que l'état de la science autorise à admettre. Il en est de même de toute question relative à des arrangemens moléculaires quelconques. Les chimistes qui, en pareil cas, prennent une décision, ne s'aperçoivent pas toujours qu'elle repose sur un échafaudage d'hypothèses qu'il faudrait prouver d'abord, avant de se prononcer.

On a fait observer, en troisième lieu, que les chlorures de magnésium, d'aluminium, etc., décomposent évidemment l'eau. Quand on les dissout et qu'on fait évaporer la dissolution à siccité, il se dégage en effet de l'acide hydrochlorique, et il reste un oxide. Mais on peut objecter à cet argument que la chaleur exerce une influence dont il est difficile d'évaluer les limites. Une discussion prolongée à ce sujet serait même inutile, la chose me paraissant évidente d'elle-même.

Enfin, on s'est appuyé, pour admettre que les chlorures décomposent l'eau en général, sur la décomposition évidente qui s'exerce entre ces corps, dans le cas des chlorures de bismuth et d'antimoine. Il est vrai que, par une affusion d'eau faite tout-à-coup et en abondance, les chlorures de bismuth et d'antimoine sont

décomposés, ainsi que l'eau elle-même. Mais que l'on abandonne ces chlorures au contact de l'air humide, et l'on verra qu'ils absorbent l'eau sans réaction apparente, et qu'il en résulte un liquide parfaitement limpide. Ainsi, l'on peut dire que l'addition brusque de l'eau élève la température, et que c'est à cette cause qu'est due la décomposition observée dans ce cas. Ce serait donc à la chaleur seule que l'on pourrait attribuer la décomposition observée.

D'ailleurs l'influence décomposante de la chaleur étant admise comme cause première, les résultats observés seraient tous déterminés par l'élasticité ou la cohésion des composés possibles, et rentreraient ainsi dans les règles générales posées par Berthollet.

Enfin, M. Sérullas, en examinant l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure d'iode dissous, ou sur des mélanges d'acide iodique et d'acide hydrochlorique en dissolution, paraît avoir entrevu, dans ces réactions, quelques argumens en faveur de l'hypothèse des hydrochlorates. Il y a long-temps que, dans mes cours, je fais voir cette action de l'acide sulfurique; mais je l'ai toujours considérée comme un cas particulier d'une règle générale connue des chimistes. Dans mon *Traité de Chimie*, on trouve un procédé pour la préparation du chlorure d'iode, qui est fondé sur cette propriété.

En effet, le chlorure d'iode, dissous dans l'eau, en est séparé par l'addition de l'acide sulfurique. Ce même acide fait apparaître du chlorure d'iode, dans les mélanges d'acide hydrochlorique et d'acide iodique en dissolution dans l'eau. Mais c'est ainsi que se comporte l'acide sulfurique avec le chlorure d'arsenic, l'acide

hydrochlorique et l'acide arsénieux. C'est sur cette action de l'acide sulfurique qu'est basée la préparation du perchlorure de chrôme, du perchlorure de manganèse, etc. Ce genre de réaction est donc bien connu. D'ailleurs on ne peut voir, dans ces résultats, qu'un cas particulier de la règle générale au moyen de laquelle on se rend compte de l'action des corps sur l'eau pure ou sur l'eau unie à l'acide sulfurique. Quand un chlorure, dissous dans l'eau, en est séparé par l'acide sulfurique, on peut dire également que l'acide s'empare de l'eau toute formée, ou qu'il en détermine la formation, si l'on veut supposer que le chlorure avait décomposé l'eau. Il en sera de même pour les réactions entre des hydracides et des oxacides, avec ou sans la présence de l'acide sulfurique. Les partisans de l'hypothèse des chlorures se rendent compte de l'action que l'acide sulfurique exerce par son affinité connue pour l'eau, et les partisans des hydrochlorates l'expliquent de la même manière. Les uns admettent que l'acide s'empare de l'eau toute formée, les autres pensent qu'il en détermine la formation, et ni les uns ni les autres ne peuvent voir, dans cette réaction, rien qui soit particulièrement propre à appuyer ou à combattre leurs idées.

Excepté quelques cas particuliers sur lesquels tout le monde est d'accord, rien ne prouve, en définitive, si je ne me fais point illusion, que les chlorures décomposent l'eau. Beaucoup de chimistes admettent maintenant qu'ils s'y dissolvent sans réaction ; mais, en général, leur sentiment est fondé sur les motifs dont je viens de faire usage, ou sur des motifs analogues. S'ils repoussent les hydrochlorates, c'est parce que leur exis-

tence n'est ni démontrée, ni nécessaire, et non parce qu'ils ont, pour la repousser, des raisons positives à faire valoir.

Il me semble néanmoins que la question peut être tranchée, et c'est en particulier sur les réactions des deux chlorures d'iode que je vais m'appuyer.

Quand on dissout dans l'eau le sous-chlorure d'iode, il se fait, comme on sait, une dissolution d'un brun-rouge très-foncé. Que l'on mette cette dissolution dans un flacon, et qu'on l'agite avec un volume d'éther sulfurique égal au tiers ou au quart du sien, la liqueur aqueuse sera décolorée tout d'un coup, et la liqueur éthérée prendra la nuance brun-rouge très-intense. En faisant évaporer l'éther, il restera du sous-chlorure d'iode avec ses propriétés ordinaires.

Je tire de cette expérience la conclusion qui me semble la plus naturelle. J'ai de la peine à croire que le sous-chlorure d'iode décompose l'eau, car il faudrait admettre que l'eau se reproduit sous l'influence de l'éther, puisque celui-ci enlève du sous-chlorure d'iode à l'eau. *Le sous-chlorure d'iode ne décompose donc pas l'eau.*

Le perchlorure d'iode, placé dans les mêmes circonstances, n'est pas extrait de sa dissolution aqueuse par l'éther. J'en tire comme conséquence que *le perchlorure d'iode décompose l'eau.*

On sait depuis long-temps que l'éther enlève à l'eau le chlorure d'or, celui de platine, le sublimé corrosif, le chlorure de fer, etc. Si le principe dont je pars est admis, il faut en conclure que ces chlorures ne décomposent pas l'eau non plus.

C'est en discutant ces résultats que j'ai été conduit à établir que les chlorures, ainsi que les composés binaires analogues, décomposent l'eau, quand de cette décomposition il résulte deux combinaisons qui ne peuvent pas s'unir entre elles. Ainsi, quand il se forme deux acides ou deux bases, la décomposition de l'eau s'effectue. S'il peut, au contraire, en résulter une base et un acide, il me paraît qu'en général la décomposition de l'eau ne s'effectue pas.

Du reste, les chlorures qui décomposent l'eau se transforment quelquefois en produits capables de limiter la décomposition, en condensant eux-mêmes les élémens de l'eau. On peut donc avoir des dissolutions mixtes qui renferment une partie du chlorure non altéré, et une autre partie à l'état d'oxacide et d'hydracide.

Puisque nous avons un moyen de reconnaître le cas où la décomposition de l'eau s'effectue, et celui où elle n'a point lieu, il devient possible d'établir une échelle exacte qui mesure cette propriété dans les divers chlorures. Il suffit, pour cela, de constater à quel degré de densité l'acide sulfurique doit être porté, pour que la décomposition cesse de se produire.

Je m'occupe de ce travail. J'ai eu besoin, pour le rendre complet, de déterminer avec soin le point d'ébullition de l'acide sulfurique à divers degrés, sa richesse et la condensation de ses élémens. J'aurais voulu attendre que mes expériences fussent terminées pour publier cette Note, mais le principe sur lequel elles reposent ayant déjà été signalé dans quelques journaux, j'ai voulu établir mes droits dès ce moment, afin qu'ils ne me soient pas contestés plus tard.

Sur *la Composition de l'urée.*

Par Mr J. Dumas.

Tous les chimistes ont applaudi à la brillante découverte de M. Wöhler, sur la formation artificielle de l'urée. J'ai éprouvé, plus que personne, le désir sincère de voir appliquer le même principe à des cas analogues dont il semblait donner la clef. Ce n'est donc qu'à regret, en quelque sorte, que je viens offrir aujourd'hui quelques faits de nature à changer le point de vue qui a si heureusement dirigé M. Wöhler.

L'analogie que j'ai cru remarquer entre l'oxamide et l'urée, m'a engagé à soumettre cette dernière substance à l'action de l'acide sulfurique concentré et de la potasse. Les résultats que j'ai observés ont été assez nets, pour qu'ils puissent servir à la fois à confirmer les principes établis dans mon travail sur l'oxamide, et à fixer les idées sur la composition de l'urée elle-même.

Il ne peut rester la moindre incertitude sur la composition de l'urée, quant à la nature et à la proportion de ses élémens. Prout, Bérard et moi-même, nous en avons fait l'analyse, et les résultats sont d'accord, abstraction faite d'une erreur sur l'hydrogène que nous avons commise, Bérard et moi, et que Prout a su éviter. En partant de l'excellente analyse faite par ce dernier chimiste, on trouve, pour la composition de l'urée :

4 atomes	azote.....	354,0	ou	46,9 ;
4 at.	carbone...	150,0		19,9 ;
8 at.	hydrogène.	50,0		6,6 ;
2 at.	oxigène...	200,0		26,6.
		754,0		100,0.

M. Wöhler étant parvenu à produire de l'urée en combinant l'acide cyaneux à l'ammoniaque, il semblerait assez naturel d'en conclure que l'urée n'est autre chose que du cyanite d'ammoniaque hydraté. La composition de l'urée s'exprimerait alors par la formule $Az^2 C^4 O + Az^2 H^6 + H^2 O$, qui coïncide avec la précédente. Toutefois, M. Wöhler, tout en mettant hors de doute la possibilité de faire de l'urée, en combinant son acide cyaneux avec l'ammoniaque, a laissé dans l'incertitude tout ce qui concerne l'état des élémens, une fois la combinaison opérée.

Les chimistes tireront des essais que je vais rapporter à ce sujet telle conclusion qu'il leur plaira, jusqu'à plus ample informé; mais ils seront frappés de l'analogie qu'ils établissent entre l'urée et l'oxamide.

J'ai soumis l'urée à l'action de l'acide sulfurique concentré et bouillant. Il s'est dégagé de l'acide carbonique parfaitement pur, et il est resté beaucoup de sulfate d'ammoniaque avec l'acide en excès.

0,300 d'urée en beaux cristaux ont donné, par l'acide sulfurique, 112 cm. cb. d'acide carbonique sec à 0° et 0,76; ce qui représente 19,9 de carbone pour 100 d'urée.

Je n'ai jamais pu arriver à un résultat aussi net, en ce qui concerne l'action de la potasse. Il s'est toujours dégagé de l'ammoniaque en abondance, mais je n'ai pu en extraire une quantité capable de représenter la totalité de l'azote par aucun moyen. J'en ai été tellement près, cependant, que la différence ne peut avoir aucune importance pour les conclusions de cette Note.

J'ai employé d'abord de la potasse hydratée ordinaire,

mais l'eau qui s'en est dégagée a toujours fait disparaître une quantité d'ammoniaque telle que les résultats ont varié à chaque essai. J'ai eu recours alors à l'hydrate de potasse rougi ; mais, en ce cas, le mélange de la potasse et de l'urée, qui n'a pu s'opérer qu'au moyen de leur fusion, a toujours été assez lent, pour qu'une petite portion d'urée ait été décomposée par la chaleur, sans que la potasse eût agi sur elle. Cependant l'ammoniaque obtenu a toujours représenté au moins les $\frac{9}{10}$ de l'azote.

Pour faire l'expérience, j'ai placé dans une cornue l'urée avec de la potasse rougie. Le col de la cornue a été rempli de fragmens de la même potasse, et j'ai recourbé celui-ci de manière à l'engager sous une cloche à mercure. J'ai chauffé très-doucement la panse de la cornue au commencement de l'expérience. La matière est entrée en fusion, et il s'en est dégagé de l'ammoniaque en si grande quantité qu'elle s'est boursoufflée avec force à plusieurs reprises. Le dégagement n'a cessé que lorsque la cornue a été très-près de la température rouge naissant.

0,300 d'urée ont fourni de cette manière, 214,8 cm. cb. de gaz ammoniac à 0° et 0,76 ; ce qui représente 45,3 d'azote pour 100.

Je suis persuadé qu'en étudiant avec soin la manière de disposer cette expérience, on arriverait, pour l'azote, à un résultat aussi net que pour le carbone ; mais comme mon objet n'était pas de faire l'analyse de l'urée, j'ai pu me contenter du résultat qui précède. Il suffit, en effet, pour établir que, sous l'influence de la potasse, tout l'azote se transforme en ammoniaque. Il ne se forme

donc pas d'autre produit azoté. Dans le résidu, je n'ai trouvé que du carbonate de potasse, et pas trace de cyanure. De même que l'acide sulfurique, la potasse transforme donc les élémens de l'urée en ammoniaque et acide carbonique.

Par ces deux réactions, j'ai donc extrait de cent parties d'urée :

En acide carbonique....	19,9	carbone ;
	52,9	oxigène ;
En ammoniaque........	45,3	azote ;
	9,6	hydrogène.
	127,7.	

Par le calcul, on aurait dû trouver :

En acide carbonique....	19,9	azote ;
	52,9	oxigène ;
En ammoniaque.......	46,9	azote ;
	10,0	hydrogène.
	129,7.	

Ces résultats diffèrent peu, comme on voit, et la différence porte seulement sur l'ammoniaque.

A la seule inspection des volumes de gaz dégagés, 111 d'acide carbonique et 214 d'ammoniaque, on voit qu'ils sont dans le rapport de 1 : 2, ce qui constituerait le sous-carbonate d'ammoniaque ordinaire. Mais si de celui-ci on soustrait les principes de l'urée, il reste précisément de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau.

Sous-carbonate d'ammoniaque. $= Az^4 H^{12} C^4 O^4$;
Urée..................... $= Az^4 H^8 C^4 O^2$;

$H^4 \quad O^2$;

d'où il suit que, pour se transformer en acide carbonique et ammoniaque, dans les rapports cités, un atome d'urée prend les élémens de deux atomes d'eau. 754 d'urée prennent donc 225 d'eau, et 100 d'urée, 29,8 d'eau; ce qui correspond avec l'augmentation de poids donnée par l'expérience.

L'oxamide et l'urée appartiennent donc à une classe de substances animales douées incontestablement de la propriété de décomposer l'eau sous l'influence de la potasse et de l'acide sulfurique, pour donner naissance à de l'ammoniaque et à des acides oxigénés du carbone.

Je ne reviendrai pas sur les considérations qui m'ont conduit à admettre que l'oxamide est un composé de la forme suivante :

$$C^4 O^2 + H^4 Az^2.$$

En appliquant le même point de vue à l'urée, je vois qu'elle peut l'être à son tour, par la formule :

$$C^4 O^2 + A^4 Az^2$$
$$+ H^4 Az^2 ;$$

d'où résulte que l'oxamide et l'urée peuvent être considérés comme des composés d'oxide de carbone et d'un azoture d'hydrogène particulier, qui serait en quantité double dans l'urée pour la même quantité d'oxide de carbone. Il est ainsi facile de voir pourquoi, dans l'une, l'oxide de carbone passe à l'état d'acide oxalique, et pourquoi, dans l'autre, il se transforme en acide carbonique. Le hasard fait que les deux substances que j'ai examinées ont donné deux acides du carbone déjà connus; mais ce mode d'action pourra conduire à la découverte de nouveaux acides.

Il est, je crois, bien clair que l'oxamide et l'urée ont des rapports incontestables, et que les suppositions faites pour l'une doivent s'appliquer à l'autre. Or, si l'on peut représenter l'urée par du cyanite d'ammoniaque, il n'en est pas de même de l'oxamide, dont il est impossible de représenter la composition d'une manière analogue, puisque le carbone et l'azote s'y trouvent en rapport pour le cyanogène, sans azote en excès.

En considérant, au contraire, l'urée comme je viens de le faire, il se présente entre elle et l'oxamide une autre analogie remarquable. L'oxalate d'ammoniaque, en perdant de l'oxigène et de l'hydrogène, dans les rapports qui constituent l'eau, peut se transformer en oxamide. Il est facile de voir que le sous-carbonate d'ammoniaque, par la même réaction, donnerait de l'urée. Il est possible que l'on puisse arriver à le démontrer par expérience.

Il n'est pas inutile de faire observer que l'azoture d'hydrogène, dont je suis disposé à admettre l'existence dans l'oxamide et l'urée, présente la même composition que l'hydrogène perphosphoré, en partant de mes expériences sur ce gaz, à l'égard duquel les nombreux travaux de M. Rose n'ont nullement changé ma manière de voir.

Quelle que soit la conséquence qu'on veuille tirer de cette Note, elle démontre que l'urée est au sous-carbonate d'ammoniaque, comme l'oxamide à l'oxalate d'ammoniaque. Je me propose de faire voir bientôt qu'il existe d'autres types analogues autour desquels toutes les matières organiques viennent se ranger.

Note *sur le Bleu de Prusse.*

Par M. Robiquet.

Il est bien peu de combinaisons qui aient autant exercé la sagacité des chimistes que le bleu de Prusse, et cependant nous en sommes encore à faire des hypothèses sur sa vraie nature. Berzélius lui-même reconnaît qu'il est fort difficile d'en déterminer exactement les proportions, en raison, dit-il, de la quantité variable d'eau hygrométrique que le bleu retient. Mais est-ce bien là le véritable motif? Je ne le pense pas, et je croirais plus volontiers que la différence des résultats analytiques qu'on obtient dépend de ce que sa composition n'a pas ce caractère d'immuabilité qu'on lui suppose. Proust a dit, dans un de ses Mémoires sur les prussiates, que les bleus de Prusse du commerce, traités par une solution de potasse caustique, donnaient pour résidu un oxide de fer, d'autant plus foncé en couleur, que le bleu était de meilleure qualité et contenait moins d'alumine. J'ai fait voir, dans mon premier Mémoire sur ce produit, que les mêmes différences s'observaient sur du bleu préparé sans alumine, et dès cette époque je demandais si cela ne résultait pas d'une différence d'oxidation.

Le célèbre chimiste suédois a bien établi que les prussiates triples solubles de Proust devaient être considérés comme des doubles cyanures, lorsqu'ils étaient desséchés, et l'analogie portait à conclure qu'à plus forte raison il en était de même pour les prussiates triples insolubles. Cependant celui qui sert de type, le bleu de Prusse, donne, par sa décomposition au feu, des pro-

ınés ou hydrogénés, quel que soit d'ailleurs
ı ét e dessiccation, et force a été de le considérer
co e un hydrate, ou comme un véritable hydro-ferro-cyanate, dans lequel le peroxide de fer remplace la base variable des prussiates triples. Berzélius reconnaît maintenant deux bleus de Prusse, dont l'un est neutre et insoluble; l'autre, avec excès de base, est soluble, soit dans l'eau, soit dans l'alcool. Le premier s'obtient avec une solution neutre de peroxide de fer qu'on précipite par le prussiate triple de potasse. Le deuxième résulte du mélange d'une solution, également neutre, de fer oxidulé et d'une solution en excès de prussiate triple de potasse; et ce qui démontre évidemment, selon l'illustre académicien de Stockholm, que ce dernier est avec excès de base, c'est que de blanc qu'il est d'abord, il passe au bleu en absorbant l'oxigène de l'air, sans que pour cela la neutralité de la liqueur en soit altérée, bien que sa capacité ait dû s'accroître avec la surcharge d'oxigène. Il est certain que ce raisonnement paraît des plus plausibles; mais ne se pourrait-il pas que ces combinaisons complexes, et encore si peu connues, ne suivissent pas dans toutes leurs transformations les mêmes règles que les sels ordinaires. Nous savons, d'après Proust, que le précipité blanc qu'on obtient avec un sel de protoxide de fer et le prussiate triple de potasse, contient de la potasse, et qu'on doit par conséquent considérer ce précipité comme une combinaison analogue au prussiate triple de potasse, dans laquelle le fer se trouve en plus grande proportion. A mesure que ce précipité se colore en bleu par l'absorption de l'oxigène, la potasse qu'il contient l'abandonne,

mais non pas seule ; elle entraîne avec elle et le cyanogène et le fer qui lui sont nécessaires pour se reconstituer à l'état de prussiate triple, mais peut-être dans d'autres proportions que celles que nous connaissons. Cette élimination, qui n'est qu'une conséquence de la suroxidation du métal, s'opère sans qu'on aperçoive la moindre variation dans la neutralité de la liqueur. Il me semblerait tout naturel de croire que le prussiate triple, qu'on enlève par les lavages, faisait fonction de corps saturant ; et ce qu'il y a de certain, c'est qu'il ne cède, pour ainsi dire, sa place à l'oxigène que pied à pied, et que ce jeu d'affinité se prolonge pendant toute la durée des lavages, et qu'il ne doit entièrement cesser qu'à l'époque où tout le fer qui est destiné à faire fonction de base est passé au *maximum*, et où toute la potasse a été entièrement soustraite. En telle sorte que, si on s'arrête, comme cela a lieu ordinairement, avant la complète suroxidation, il restera dans le bleu une quantité proportionnelle de cyanure de potassium. Telle est, à mon avis, la véritable cause de l'inconstante composition du bleu de Prusse du commerce, qui, selon moi, n'est pas, comme on se l'imagine, un pur hydro-ferrocyanate de peroxide de fer ; car, s'il en était ainsi, le plus sûr moyen de faire un beau bleu de Prusse serait de le préparer avec une dissolution de peroxide de fer. Or, il est constant que, en agissant ainsi, on n'obtient jamais une belle nuance, quoi qu'on en ait pu prétendre. Il faut de toute nécessité, pour le succès de cette opération, partir d'un sel de protoxide, ce qui porte à croire que l'oxidation s'arrête avant que tout le fer soit complètement au *maximum* d'oxidation.

Berzélius ayant établi que le bleu de Prusse qu'on obtient avec un sel de protoxide et le contact de l'air est un sous-sel soluble, on en a conclu que, comme celui du commerce se fait sous les mêmes influences, il ne devait probablement son insolubilité qu'à la présence de l'alumine. Rien n'est moins fondé que cette opinion; nous en avons chaque jour la preuve dans nos laboratoires; car, toutes les fois que nous voulons décomposer le bleu de Prusse du commerce par l'oxide rouge de mercure pour faire le cyanure de mercure, nous commençons par lui enlever, au moyen de l'acide muriatique, l'alumine qu'il contient, puis nous lavons pour soustraire et le muriate d'alumine et l'acide en excès. Néanmoins le bleu demeure toujours insoluble.

Jusqu'à présent on n'a point cherché à connaître la cause de cette solubilité ; mais je regarde comme très-probable qu'elle dépend de la présence d'une certaine proportion de cyanure de potassium, c'est-à-dire que ce bleu est encore, selon moi, un prussiate triple, ou, si l'on veut, un double cyanure de potassium et de fer à proportions déterminées, du moins à en juger par sa stabilité. Voici sur quoi je me fonde : j'ai préparé à diverses reprises ce prussiate soluble, et bien que j'aie poussé aussi loin que possible les lavages, même avec de l'eau acidulée, j'ai constamment obtenu de la potasse, en faisant évaporer à siccité une portion du liquide bleu, et soumettant le résidu à la calcination. Remarquons en passant que, si le bleu soluble était un sous-sel, il est bien présumable que les lavages acides le rétabliraient à l'état de sel neutre; et d'ailleurs comment

se fait-il, puisqu'il est soluble, qu'il n'ait aucune action sur les papiers réactifs ?

Quoi qu'il en soit, il résulterait de ma manière de voir que les cyanures de fer et de potassium peuvent se combiner en des proportions variables ; ainsi le prussiate triple jaune ordinaire, le prussiate blanc de Proust, le bleu soluble de Berzélius et probablement encore le bleu de Prusse du commerce, formeraient autant de degrés différens.

Ceux qui présument que le bleu de Prusse du commerce ne doit son insolubilité qu'à la présence de l'alumine, pensent sans doute aussi qu'on obtient toujours du bleu de Prusse soluble avec un sel de protoxide de fer et le prussiate triple ordinaire : mais il n'en est pas ainsi ; il faut, pour que ce caractère se manifeste, que le prussiate alcalin soit en excès, autrement on n'obtient que du bleu de Prusse ordinaire, c'est-à-dire, insoluble.

M'étant aperçu, à une époque déjà assez reculée, de la difficulté qu'on éprouvait souvent pour obtenir du cyanure de mercure avec les bleus de Prusse du commerce, même après un lavage préalable à l'acide, je renonçai à leur emploi. La potasse, ou plutôt le cyanure de potassium qu'ils contiennent, se réunit, dans les eaux mères, au cyanure de mercure qui y reste, et forme une combinaison triple que j'ai décrite ailleurs, d'où on ne peut plus séparer le cyanure de mercure. Je préférais donc faire le bleu de Prusse de toutes pièces, et, pour accélérer l'opération, je me servais habituellement de lavages de colcothar que je mettais de côté pour cet objet ; mais il nous arriva une fois entre autres de manquer de ces lavages. L'élève qui était chargé de cette

préparation se servit de proto-sulfate, et fit le mélange des dissolutions, sans avoir égard à aucune proportion, pensant qu'il serait toujours à temps d'ajouter celui des deux sels qui se trouverait en trop petite quantité; mais ayant essayé la liqueur surnageante, et ne trouvant d'excès ni de l'un ni de l'autre, il en conclut que le hasard l'avait fait rencontrer juste, et il procéda immédiatement au lavage; mais il se trouva singulièrement désappointé, lorsqu'il s'aperçut, après deux ou trois décantations, que le précipité ne se déposait plus. Il m'en donna avis, et supposant que cela dépendait du défaut d'oxidation du fer, je fis ajouter quelques pintes de chlore dissous, puis on aéra le liquide; je le fis chauffer, j'employai enfin, et sans succès, tous les moyens que je crus les plus capables de déterminer la précipitation. Je fus contraint de décomposer le liquide tel quel, par l'oxide de mercure, et je n'obtins qu'un fort mauvais résultat. Pensant bien alors que cela devait provenir de ce qu'on n'avait pas employé des proportions relatives convenables, je cherchai, pour éviter qu'un pareil inconvénient pût se représenter, à déterminer celles qui paraîtraient les plus avantageuses. Je préparai donc deux dissolutions, l'une de proto-sulfate de fer, l'autre de prussiate triple, contenant chaque un dixième de leur poids de sel. Je pris dix parties de la première, et j'y ajoutai peu à peu de la solution de prussiate, jusqu'à ce que tout le fer en fût précipité, sans que la liqueur contînt un excès de prussiate. Je trouvai ainsi que les dix parties de la première exigeaient douze parties de la deuxième pour que la décomposition fût complète et réciproque. Ce résultat une fois trouvé, je fis

trois mélanges : l'un était dans les proportions que je viens d'indiquer ; un autre contenait douze de prussiate et neuf seulement de solution de fer, et le troisième enfin était fait avec douze de prussiate et onze de proto-sulfate. Ainsi on voit que la proportion de prussiate est demeurée constante, tandis que celle du sel ferrugineux s'est trouvée dans l'un des mélanges au-dessous, et dans un autre au-dessus de la proportion voulue. Il est inutile de dire que j'ajoutai dans les trois bocaux assez d'eau pour que la précipitation pût se faire convenablement. Au premier instant, les trois précipités présentaient, à très-peu près, le même aspect ; ils étaient également d'un blanc verdâtre, et se nuançaient par leur agitation à l'air ; j'abandonnai au repos. Le lendemain, je fis l'essai des trois liqueurs surnageantes, et je ne fus pas peu surpris de ne trouver aucune différence entre elles ; elles ne donnaient de précipité ni l'une ni l'autre, soit par la solution de fer, soit par celle de prussiate ; et elles étaient toutes les trois parfaitement neutres. Il n'en fut pas ainsi les jours suivans ; à mesure que les précipités prenaient de la couleur, les lavages, ou du moins deux d'entre eux, acquéraient de nouveaux caractères. Celui du mélange, fait dans la proportion de dix à douze, n'a jamais produit de précipitation par les deux réactifs indiqués, à aucune époque de décantation ; tandis que celui qui ne contenait que neuf de sulfate précipitait sensiblement par la solution de fer, et celui de onze précipitait au contraire par la solution de prussiate, comme il était naturel de s'y attendre. Je remarquai, dès les premiers jours de l'expérience, que le précipité du mélange où le prussiate

était en excès se colorait en bleu beaucoup plus intense que les deux autres ; mais je vis aussi que le précipité restait bien plus long-temps en suspension, et, après huit à dix jours de lavage, il ne me fut plus possible d'obtenir aucune décantation ; le précipité était en véritable solution, et la liqueur ne perdait point de sa intensité de couleur en la filtrant. J'ajoutai de l'acide muriatique pour pouvoir continuer les lavages, et je cessai cette addition, quand je m'aperçus que les liqueurs de décantation ne laissaient aucun résidu ; mais aussitôt que l'excès d'acide commença à disparaître, la solubilité du précipité se manifesta de nouveau. Ainsi il est certain, par cette triple expérience, que la solubilité du bleu ne s'obtient que sous l'influence d'un excès de cyanure alcalin.

Avant de terminer cette Note, j'ajouterai, puisque l'occasion s'en présente, une réflexion sur l'acide prussique, et je rappellerai que je me suis déjà élevé contre cette dénomination d'*acide* qui ne m'a jamais paru lui convenir, puisqu'il ne possède pas la plus légère capacité de saturation, et que les moindres quantités de bases qu'on lui ajoute y conservent leur caractère d'alcalinité. Je pense donc qu'il devait être désigné non comme un acide, mais comme un cyanure d'hydrogène, et cela cadrerait parfaitement avec une des hypothèses que Berzélius a faites sur la composition de l'acide ferro-cyanique. Cet illustre savant, qui d'abord avait rejeté l'existence de cet acide, ou du moins qui n'avait voulu l'admettre que comme un hydro-cyanate acide de fer, est revenu de cette idée, et s'exprime ainsi dans sa chimie du fer.

« C'est assurément un phénomène très-remarquable « que ce corps possède des propriétés acides bien plus « prononcées que l'acide prussique pur, tandis qu'on « devrait s'attendre à voir les propriétés électro-néga- « tives de ce dernier diminuer par sa combinaison avec « un corps aussi électro-positif que le fer. » Et je remarquerai, en passant, que c'est précisément l'objection que j'avais faite, et qui se trouve insérée dans mon deuxième Mémoire sur les prussiates. « Cette circon- « stance, ajoute encore M. Berzélius, a donné lieu à « bien des hypothèses sur la nature de ce corps; Porret, « et, après lui, Thomson et Robiquet, l'ont considéré « comme un acide particulier dont le fer métallique « serait l'un des composans. Gay-Lussac le regarde « comme l'acide d'un radical composé de fer et de cya- « nogène, qu'il a nommé *cyanoferre*. » J'avais antérieurement émis cette hypothèse; elle se trouve également dans le même Mémoire. « D'un autre côté, dit « encore M. Berzélius, on peut prendre ce corps pour « un prussiate acide d'oxidule de fer, combiné avec trois « fois autant d'acide prussique que dans le sel neutre, « et qui, par la tendance qu'a le fer de former avec « d'autres bases des sels doubles, possède la propriété « d'un acide plus fort que l'acide prussique. Enfin, « on peut encore, dit-il, le considérer comme un dou- « ble cyanure de fer et d'hydrogène, dans lequel « l'hydrogène est combiné à deux fois autant de cya- « nogène que le fer, etc. »

Or, j'ai établi, dans mes recherches sur cet acide, qu'il pourrait aussi être considéré comme formé d'acide prussique et de cyanure de fer, puisque la simple distil-

lation à sec le divise en ces deux élémens. Si maintenant on admettait que l'acide prussique est un véritable cyanure d'hydrogène, l'expérience se trouverait tout-à-fait en harmonie avec l'hypothèse de Berzélius.

Il est encore un autre point sur lequel je voudrais fixer l'attention des chimistes. Jusqu'à présent on n'a admis qu'un acide prussique, et rien n'a démontré qu'il en existât plusieurs. Il n'y a d'ailleurs aucun exemple de deux hydracides pour un même radical; mais il en est tout autrement pour les combinaisons analogues aux cyanures; et si l'acide prussique est réellement un cyanure d'hydrogène, il est probable qu'il doit en exister un autre : et ce qui me porterait à le croire, c'est l'altérabilité variable de cette combinaison. J'en ai vu dont l'existence éphémère durait à peine quelques heures, et d'autres qui se conservaient presque indéfiniment, quoique toujours obtenus par le même procédé. Cette singulière anomalie me paraît devoir dépendre d'une différence de composition. C'est ce que l'expérience viendra peut-être nous démontrer quelque jour.

Note *sur la densité de l'hydrogène arséniqué et celle du chlorure de titane.*

Par Mr J. Dumas.

J'ai pris la densité de l'hydrogène arséniqué (*Annales de Chimie et de Physique*, t. xxxiii, p. 357) avec beaucoup de soin, en tenant compte du gaz hydrogène libre. La densité rectifiée fut trouvée égale à 2,695. En

la calculant, d'après le poids atomique de l'arsenic qui a été ramené à 470,12 d'après mes observations sur ce gaz et sur le chlorure d'arsenic, et en partant d'ailleurs des expériences de M. Berzélius, on obtient le résultat suivant :

$$470,12 : x :: 100 : 1,1026$$
$x = 5,1835$ densité de la vapeur d'arsenic ;

d'où l'on tire, pour la densité de l'hydrogène arséniqué :

1 vol. arsenic $= 5,1835$;
3 vol. hydrogène $= 0,2064$;

$$\frac{5,3899}{2} = 2,6949$$

d'où il suit que la densité trouvée 2,695 et la densité calculée 2,6949 s'accordent autant qu'on peut le désirer.

M. Soubeiran, dans le Mémoire qu'il vient de publier dans les *Annales* (t. XLIII, p. 413), indique la densité de l'hydrogène arséniqué, comme étant égale à 4,1828, par le calcul. Il s'est probablement glissé quelque erreur de chiffre dans le calcul, et je tiens à la rectifier, parce que le Mémoire de M. Soubeiran renferme une histoire si complète et si consciencieuse des combinaisons de l'arsenic et de l'hydrogène, que beaucoup de chimistes pourraient adopter ce chiffre, sans remarquer qu'il ne s'accorde ni avec mes observations directes, ni avec le poids atomique adopté pour l'arsenic.

M. Henri Rose, à qui la science doit beaucoup d'expériences sur le titane, a cherché à déterminer le poids atomique de ce métal. Il avait essayé diverses méthodes, et ses résultats variaient de 380 à 450, lorsque je pris la densité du chlorure de titane. Celle-ci me donna 353 pour le poids d'atome de ce métal. Aujourd'hui, M. Henri Rose vient de suivre le conseil que j'ai donné, et d'analyser le chlorure de titane lui-même. Il en conclut que le poids atomique est de 303 seulement, ce qui prouverait que l'erreur de ses anciennes déterminations est énorme. La densité du chlorure de titane devrait être 6,615, tandis que j'ai trouvé 6,836. Cette erreur, de ma part, serait du même ordre que celle que M. Gay-Lussac a faite sur la densité de l'acide hydriodique, et celle que j'ai faite moi-même sur la densité du perchlorure d'étain.

Ce nouveau résultat, s'il est exact, démontre, comme je le présumais, que les anciennes recherches de M. Henri Rose, faites par de mauvaises méthodes, sont toutes erronées. En ce qui concerne la densité de la vapeur que j'ai trouvée, la moindre trace d'humidité dans le mercure, ou les appareils employés pour la prendre, suffisent pour expliquer cette différence, qui ne fait rien, du reste, aux rapports de volume que j'ai établis. Toutefois, j'engage M. Henri Rose à chercher si le chlorure de titane qu'il emploie ne contient pas de chlorure de silicium, et si par conséquent son point d'ébullition n'est pas variable. J'en ai trouvé souvent plus qu'il n'en faudrait pour expliquer la différence de nos résultats, dans du chlorure de titane préparé avec soin.

Tout considéré, la densité de la vapeur du chlorure de titane suffit pour exprimer sa composition en volume. En la prenant, je n'ai pas eu pour objet de déterminer le poids atomique du titane, et c'est à tort que M. Henri Rose le suppose. Cependant, avant de la corriger, j'attendrai que M. Rose ait terminé les recherches qu'il annonce, et qu'il nous ait dit son dernier mot sur le titane.

NOUVEAU *Principe amer acide, cristallisé, contenu dans l'écorce de la racine de kahinça.*

Par MM. FRANÇOIS, CAVENTOU et PELLETIER.

LA kahinça (*chiococca racemosa anguifuga, flore luteo*), de la famille des rubiacées, pentandrie digynie, croît au Brésil, dans la partie la plus reculée de la province des Mines, vers la forêt Vierge. C'est un arbrisseau de cinq à six pieds d'élévation, ou quelquefois un arbre de moyenne grandeur. L'écorce de la racine est de couleur brune ambrée, d'une odeur aromatique nauséabonde et d'une saveur fort amère; elle est dure, cassante, compacte, se détache facilement en frappant la racine contre deux corps durs. Les indigènes l'emploient depuis long-temps contre plusieurs maladies, particulièrement contre les fièvres intermittentes; mais ce n'est que depuis peu qu'elle a été signalée en Europe, par le major Langsdorf, comme un médicament précieux. MM. François, Caventou et Pelletier, après en

avoir reçu 50 kilogrammes par les soins du docteur Clémençon, l'ont soumise à l'analyse, et ils en ont extrait le principe amer auquel elle doit ses vertus médicinales.

Ce principe amer est blanc, cristallisable en petites aiguilles déliées, qui se groupent entre elles à la manière du muriate de morphine. Il n'a point d'odeur sensible; sa saveur, nulle d'abord, ne tarde pas à se développer d'une manière très-marquée ; elle laisse un léger sentiment d'astriction à la gorge, qui se dissipe bientôt. Il n'est ni efflorescent, ni déliquescent à l'air libre. La chaleur de 100° ne lui fait éprouver aucune espèce d'altération ; il abandonne seulement un peu d'eau qui était interposée entre ses molécules. Chauffé, dans un tube de verre, à la lampe à esprit-de-vin, il se ramollit, se charbonne, et répand une vapeur blanche, épaisse, pesante, qui se concrète contre les parois du tube, partie en masse, partie en très-légers et très-petits cristaux brillans ; le produit sublimé est entièrement dépourvu d'amertume; on n'y retrouve point d'ammoniaque. Le principe amer ne laisse aucun résidu par l'incinération, lorsqu'il est bien pur, et surtout lorsqu'il est totalement privé de chaux qu'il retient avec beaucoup d'énergie, et qu'il enlève même au papier des filtres.

Il faut plus de 600 parties d'eau pour dissoudre le principe amer ; l'éther en prend à peu près la même quantité que l'eau. L'alcool, au contraire, le dissout en grande proportion, surtout à chaud ; il cristallise par le refroidissement.

La propriété chimique la plus remarquable du prin-

cipe amer est celle qu'il a de rougir le tournesol, à la manière des acides.

L'acide sulfurique concentré le dissout et le charbonne immédiatement. L'acide hydrochlorique en opère la dissolution; mais à l'instant il se prend en une masse gélatineuse transparente, que l'eau réduit en flocons translucides blancs; ces flocons, bien lavés, sont entièrement dépourvus d'amertume, et les lavages acides, saturés par le carbonate de baryte et évaporés à siccité, ne lui ont point cédé de principe amer. Ainsi le simple contact à froid de l'acide hydrochlorique concentré a suffi pour changer la nature de ce principe, et le convertir en une matière gélatineuse presque insipide. L'acide nitrique agit d'une manière analogue; mais, par une action très-prolongée, on obtient une matière colorante jaune, amère, sans aucune trace d'acide oxalique. Si les acides hydrochlorique et nitrique étaient étendus d'eau, ils dissoudraient à peine le principe amer. L'acide acétique radical le dissout à froid, sans l'altérer; mais, si on fait chauffer la dissolution, elle se colore légèrement en brunâtre, et si on l'abandonne à elle-même, elle laisse une matière gélatineuse, entièrement dépourvue d'amertume.

Le principe amer se combine avec les bases et les sature. L'ammoniaque, la baryte et la potasse le dissolvent bien, mais sans donner de cristaux. L'eau de chaux, saturée de principe amer, conserve sa transparence; si l'on verse de la chaux en excès, il se fait à l'instant un précipité considérable, qui est un sous-sel de principe amer et de chaux. L'alcool le dissout très-bien, et le laisse se reproduire par le refroidissement

en larges flocons blancs très-alcalins (1). La dissolution neutre de chaux ne cristallise pas plus que les précédentes ; elle donne pendant l'évaporation de petites pellicules qui ressemblent beaucoup à celles que l'on voit se former sur un grand nombre de sucs végétaux par leur concentration, et qui ont peut-être une origine semblable.

Toutes ces combinaisons du principe amer avec les bases se dissolvent dans l'alcool et possèdent une grande amertume ; dissoutes dans l'eau, elles laissent précipiter le principe amer lorsqu'on y verse un acide.

D'après l'ensemble des propriétés chimiques du principe amer de la racine de kahinça, on ne peut se refuser à l'admettre au nombre des produits immédiats des végétaux. Des essais ont aussi prouvé que c'est un puissant diurétique. Pour en rappeler l'origine, on pourrait le désigner par le nom d'*acide kahincique*.

Le procédé d'extraction que les auteurs ont employé est le suivant : la racine a été traitée par l'alcool jusqu'à épuisement, et les liqueurs réunies ont été réduites au quart de leur volume par la distillation au bain-marie. Le résidu, décanté dans une capsule, a été évaporé à

---

(1) Ce sont des combinaisons analogues que plusieurs pharmaciens ont prises pour des alcalis végétaux, en traitant par l'eau de chaux des décoctions végétales, et reprenant le précipité calcaire par l'alcool bouillant. C'est ainsi qu'on croyait avoir extrait un alcali de la rhubarbe, comme M. Caventou l'a fait voir, il y a quelque temps, dans un Mémoire inédit, lu à l'Académie royale de médecine.

une douce chaleur, jusqu'au moment où l'on a aperçu sur les parois de la capsule quelques zones de matière concrète. Abandonné alors dans un lieu frais, on l'a trouvé pris en masse poisseuse au bout de vingt-quatre heures. Cette masse, traitée par l'eau froide, a laissé une matière grasse, floconneuse, d'un brun-jaunâtre et amère; mais plusieurs ébullitions dans l'eau, et une dissolution à froid dans l'éther, lui ont fait perdre son amertume. Ainsi purifiée, elle est d'un beau vert, et on y retrouve toute l'odeur vireuse de la racine. L'éther a laissé indissoute une substance grenue, insipide, de couleur de tabac d'Espagne, soluble dans l'alcool, qui doit être l'objet d'un examen ultérieur.

La dissolution aqueuse, après plusieurs essais infructueux, a été traitée par le sous-acétate de plomb; le précipité très-abondant qui s'est formé, et dans lequel se trouvait le principe amer, a été lavé à l'eau bouillante, puis décomposé par l'acide hydrosulfurique. Le liquide surnageant n'avait qu'une très-faible amertume, mais le sulfure de plomb en possédait au contraire une très-forte. Après l'avoir desséché, on l'a traité à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant; on a fait évaporer la plus grande partie de l'alcool, on a ajouté du charbon animal, et on a obtenu enfin une belle cristallisation du principe amer.

Les auteurs ont ensuite tenté plusieurs autres procédés pour obtenir l'acide kahincique; mais celui qui leur semblerait devoir mériter la préférence, consisterait à dissoudre l'extrait alcoolique de la racine dans l'eau, à filtrer et précipiter par la chaux en excès, jusqu'à ce que la liqueur fût dépourvue d'amertume; à recueillir

le précipité et à le décomposer par l'acide oxalique et l'alcool bouillant.

(Extrait du *Journ. de Pharm.* XVI. 465.)

EXAMEN *chimique de l'Ecorce de tremble. De la présence d'une quantité remarquable de salicine dans plusieurs espèces de peupliers. Nouveau principe immédiat (la populine).*

PAR Mr HENRI BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

(Lu à la Société des Sciences de Nancy, le 26 août 1830.)

ME trouvant dans un village où régnaient beaucoup de fièvres de différens caractères, et voyant la plupart de ses habitans trop pauvres pour se procurer des secours étrangers, je recherchai s'il ne serait pas possible de remplacer le quinquina par quelques plantes indigènes, faciles à se procurer partout. Je me rappelai que l'écorce du *populus tremuloides* est employée avec beaucoup de succès aux Etats-Unis pour combattre la fièvre : or, cette espèce de peuplier a la plus parfaite analogie avec notre *populus tremula*, ou le tremble ordinaire que l'on rencontre dans toutes les forêts de la France. Je trouvai à son écorce une amertume à peu près aussi intense que celle du quinquina, et je ne doutai nullement qu'il ne pût le remplacer. En conséquence on administra, d'après mes conseils, la décoction d'écorce de tremble à plusieurs malades, et la fièvre disparut promp-

tement. Je ne puis m'empêcher de rapporter ici un autre fait non moins remarquable, et qui sera, je l'espère, apprécié par les praticiens. J'avais à ma disposition du carbazotate de potasse, dont l'amertume est bien connue, et qui avait été préparé suivant le procédé de M. Liebig; il me vint dans l'idée de l'essayer, en dissolution dans l'eau et à très-petites doses, sur trois individus attaqués de fièvres intermittentes; et, à ma grande surprise, ils furent guéris aussi promptement qu'ils auraient pu l'être avec le sulfate de quinine. Je me disposais à poursuivre ces essais, et j'avais déjà même commencé l'examen de l'écorce de tremble, lorsque j'appris la découverte de la salicine, par M. Leroux.

J'avais remarqué que l'extrait aqueux d'écorce de tremble se comporte avec les réactifs à peu près comme celui du quinquina; en effet, si on le délaie avec un peu d'eau, il s'y dissout entièrement; mais si ensuite on ajoute une plus grande quantité de ce fluide, le mélange se trouble, et il s'en sépare une matière résiniforme très-amère, qui peut être redissoute par une grande quantité d'eau, par un peu d'alcool, ou même par une nouvelle addition d'extrait.

La solution aqueuse de l'extrait d'écorce de tremble est précipitée par la colle animale, ainsi que par l'infusion de galle. Elle produit, avec le sulfate de fer, une couleur verte foncée, et bientôt après un précipité de la même couleur.

D'après la manière d'agir de ces trois réactifs, on pouvait déjà conjecturer que l'écorce de tremble possède la vertu fébrifuge; car, suivant M. Vauquelin, plus les quinquinas et toutes les autres substances végétales

versant un acide minéral, on sépare entièrement la matière dissoute sous la forme de flocons d'un blanc-rougeâtre. On obtient le même résultat avec le chlorure de sodium, et le sédiment peut être redissous dans une nouvelle quantité d'eau. Avec le sulfate de fer peroxidé, on obtient un précipité d'un brun-fauve.

La même liqueur est aussi précipitée par l'acétate de plomb, le nitrate de cuivre, l'acétate d'alumine et le nitrate d'argent. Le précipité, formé par ce dernier, est soluble dans une grande quantité d'eau. Si on ajoute un peu de nitrate d'argent à quelques gouttes de la dissolution aqueuse de la matière que j'examine, et qu'on les étende de plusieurs pintes d'eau, le mélange contracte avec le temps une couleur rouge très-marquée. Le nitrate d'argent paraît donc être un réactif infiniment sensible, pour reconnaître, dans quelques circonstances, les moindres traces de matière organique. C'est par ce moyen que j'ai reconnu il y a long-temps une matière organique dans de l'eau de pluie.

Si l'eau n'a qu'une faible action sur le principe dont il s'agit, il n'en est pas de même de l'alcool; car il le dissout avec facilité, en donnant une liqueur brune foncée, que l'eau ne semble point précipiter, quoiqu'elle laisse après son évaporation la matière sous la forme d'une résine. La même substance se dissout aussi très-promptement dans l'acide acétique concentré, d'où elle est entièrement précipitée par l'eau, ainsi que par un peu d'acide sulfurique.

Elle n'a point les propriétés des acides, car elle ne rougit point le tournesol, et ne sature point les propriétés des alcalis, quoique ceux-ci, très-étendus, la

dissolvent avec la plus grande facilité, en donnant des liqueurs brunes très-intenses, que les acides précipitent sans lui communiquer la propriété de coaguler la gélatine. Les carbonates alcalins n'ont aucune action sur cette matière. Si on évapore sa dissolution dans l'ammoniaque, cet alcali se dégage et abandonne la matière avec son insolubilité primitive; cependant, étant mise en ébullition avec de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte, elle contracte une sorte d'union avec ces bases terreuses; car alors elle perd la faculté de se dissoudre dans les alcalis caustiques, à moins que la combinaison n'ait été préalablement traitée par un acide. Elle se dissout aussi sans altération dans l'acide sulfurique concentré, d'où elle peut être précipitée par l'eau. D'après les propriétés que je viens d'exposer, je pense que cette matière a une grande analogie avec celle que M. Reuss a appelée *rouge cinchonique*, qui a été examinée aussi par MM. Pelletier et Caventou. Si l'identité ne semble pas parfaite, cela ne peut être dû qu'à la présence d'un principe colorant rouge, qui accompagne la matière dont il s'agit dans les quinquinas, d'où elle n'a pu encore être bien séparée.

Comme cette matière paraît exister dans plusieurs écorces, je propose de la désigner par le nom de *corticine*, en attendant qu'elle soit mieux connue.

De la matière tannante de l'écorce de tremble.

La dissolution de cette matière dans l'eau, provenant, comme je l'ai dit, du dépôt magnésien mis en contact avec l'acide acétique affaibli, est d'une couleur brune. Elle précipite la colle de poisson, l'émétique et plusieurs autres dissolutions métalliques. Avec les sels ferru-

gineux, elle produit une liqueur d'un vert foncé et un précipité de même couleur. Cette matière tannante paraît donc être la même que celle des quinquinas, du cachou et de la gomme kino.

Délayée avec un peu de magnésie, puis exposée sur une grande surface au contact de l'air, elle s'y décompose et se transforme en une matière d'un beau vert d'émeraude, due à l'action combinée de la magnésie et de l'oxigène de l'air. La solution aqueuse de cette matière verte n'est point altérée par les alcalis, mais elle devient rouge avec les acides. Elle n'a pu être produite ni par l'eau de chaux plus ou moins étendue, ni par la chaux en poudre. On n'a pu l'obtenir non plus avec le tannin de la noix de galle et la magnésie.

Je n'ai pas cru devoir insister davantage sur ce principe tannant, qui d'ailleurs n'est contenu qu'en petite quantité dans l'écorce de tremble.

Examen de l'extrait alcoolique d'écorce de tremble, préalablement traité par la magnésie.

Cet extrait ne fournissait plus de matière résiniforme avec l'eau froide qui n'en était nullement troublée: cependant il retenait encore beaucoup de corticine, comme l'a prouvé l'acide sulfurique : pour la séparer du principe amer, j'ai fait redissoudre le même extrait dans l'eau ; j'y ai versé du sous-acétate de plomb, il en est résulté un précipité blanchâtre et une liqueur amère incolore. Le précipité, décomposé à l'aide d'une douce chaleur avec une suffisante quantité d'acide sulfurique affaibli, m'a donné une liqueur brunâtre qui ne retenait que de la corticine dissoute à la faveur de l'acide acé-

tique provenant du sous-acétate, et sans indice d'aucun autre acide organique. La portion insoluble était en grumeaux brunâtres; lavée avec de l'eau et mise en contact avec de l'alcool, elle a laissé du sulfate de plomb très-blanc, en produisant une liqueur brune très-foncée qui a fourni par l'évaporation une matière sèche, résiniforme, insipide, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans les alcalis, et ayant en un mot toutes les propriétés que j'ai assignées à la corticine.

Le liquide incolore amer, surnageant le dépôt formé par le sous-acétate de plomb, mêlé à un peu d'acide sulfurique pour en séparer l'excès de plomb, a été évaporé ensuite en consistance sirupeuse; il s'est pris, avec le temps, en une seule masse de cristaux que l'on a fortement exprimée dans un linge; il en est sorti un liquide médiocrement coloré, et on a obtenu une matière blanchâtre très-amère, laquelle, redissoute dans l'eau chaude, a parfaitement cristallisé par le refroidissement. Soupçonnant qu'elle pouvait être de la salicine, j'ai cru devoir, pour m'en assurer, extraire celle-ci du *salix helix*, afin de pouvoir comparer les deux substances, et j'ai reconnu bientôt leur parfaite identité.

Le liquide incristallisable, provenant de l'écorce de tremble duquel j'avais séparé la salicine par expression, en retenait encore beaucoup que je n'ai pu en séparer par aucun moyen, si ce n'est par l'acide sulfurique, aidé de la chaleur, qui l'a convertie en une masse résineuse; car nous verrons que la salicine peut se transformer entièrement en résine par les acides minéraux suffisamment concentrés. Elle était rendue incristallisable dans cette eau mère, par un principe soluble

dans l'eau et l'alcool, susceptible de réduire à l'état métallique les sels d'or, d'argent et de mercure. Ce principe retenait, en outre, de l'acétate de magnésie et de chaux, et probablement aussi de la corticine, ainsi que deux autres substances remarquables, que, par oubli, j'ai négligé d'y rechercher; mais nous allons les retrouver.

On peut se procurer facilement la salicine de la décoction d'écorce de tremble en y versant du sous-acétate de plomb, et évaporant la liqueur limpide et incolore préalablement privée de l'excès de plomb, par l'acide sulfurique; il ne s'agit plus que d'ajouter, sur la fin, un peu de noir animal, et de filtrer la liqueur bouillante; la salicine s'en sépare et cristallise aussitôt par le refroidissement. Ayant versé dans son eau mère du carbonate de potasse, il y forma un précipité blanc qui me parut, au premier aspect, n'être que du carbonate de chaux: mais, l'ayant traité par l'eau bouillante, j'ai vu avec surprise qu'il s'y dissolvait presque entièrement, et que, pour peu que la liqueur commençât à se refroidir, elle laissait déposer abondamment une matière très-blanche, cristallisée en aiguilles excessivement fines, et dont la saveur sucrée était analogue à celle de la réglisse. Je ferai connaître les propriétés de cette nouvelle substance, que je désignerai sous le nom de *populine*. Dans une autre épreuve, ayant pour objet de débarrasser la salicine de la plus grande partie des matières qui l'accompagnent dans la décoction d'écorce de tremble, j'y délayai de l'hydrate de chaux; et, après avoir abandonné le mélange en l'agitant quelquefois, j'ajoutai à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, puis du carbonate d'ammoniaque

pour séparer la chaux et le plomb en excès ; et, comme auparavant, j'obtins la salicine cristallisée, mais sans avantage. Ayant versé dans son eau-mère de l'acide sulfurique affaibli, il y produisit un précipité en paillettes micacées brillantes, lequel fut redissous dans l'alcool, à l'exception d'une petite quantité de sulfate de chaux, et cristallisa de nouveau. Cette matière, examinée avec soin, avait absolument toutes les propriétés physiques et chimiques que l'on connaît à l'aide du benjoin. J'avoue que je n'ai pas été médiocrement embarrassé, lorsque j'ai voulu me rendre compte de son origine ; car je n'ai pu le retrouver dans la décoction d'écorce de tremble ; et, en supposant qu'il y fût présent, il aurait été précipité par le sous-acétate de plomb employé. J'ai donc été forcé de supposer que l'acide benzoïque s'était formé spontanément dans l'eau-mère dont il s'agit, et cette manière de voir s'est fortifiée dans mon opinion, en lisant, dans le *Journal de Chimie médicale* de juin, le résultat des curieuses expériences de MM. Robiquet et Boutron sur les amandes amères et sur l'huile volatile qu'elles fournissent, laquelle, suivant ces chimistes, se convertit totalement en acide benzoïque par le contact de l'air. Je ferai observer aussi que l'eau-mère de la salicine provenant du tremble, exposée à la chaleur, répand des vapeurs qui irritent assez fortement les yeux, et qui paraissent être dues à une huile volatile qu'à la vérité je n'ai point encore recueillie. Un autre fait, qui semble encore coïncider avec les observations de MM. Robiquet et Boutron, c'est que l'écorce du peuplier-tremble, mais surtout celle du peuplier blanc, qui n'a aucune odeur à l'état frais, en acquiert une d'amandes amères des plus

prononcées, dans laquelle on reconnaît aussi très-distinctement celle de l'aubépine, lorsqu'on fait éprouver à cette écorce un commencement de dessiccation dans un air chaud et humide.

Des recherches que je viens de présenter, il résulte que l'écorce de tremble contient les principes suivans :

1°. Salicine ;
2°. Corticine ;
3°. Populine ;
4°. Acide benzoïque, ou élémens propres à le former ;
5°. Matière gommeuse ;
6°. Principe soluble dans l'eau et dans l'alcool, réduisant les sels d'or, d'argent et de mercure ;
7°. Tartrate de chaux ;
8°. Tartrate de potasse.

A ces substances on peut ajouter le ligneux et l'acide pectique.

Recherches de la salicine dans d'autres végétaux.

Puisque, d'après les plus habiles médecins, il paraît certain que la salicine peut remplacer avec succès le sulfate de quinine comme remède spécifique dans les fièvres de divers types, il devenait indispensable de la rechercher dans les végétaux faciles à se procurer partout; car le salix hélix dans lequel M. Leroux l'a indiquée le premier, ne se rencontre pas abondamment dans toutes les localités, ce qui peut restreindre l'emploi de la salicine. J'ai déjà fait voir qu'on peut se la procurer facilement de l'écorce du *populus tremula*. Voyons main-

tenant si les autres peupliers peuvent la fournir avantageusement. Une des espèces les plus communes dans les forêts après le tremble, est absolument le *populus alba*.

Des bûches d'environ deux pouces et demi de diamètre de cet arbre nouvellement abattu, ont été écorcées avec la plus grande facilité. Cette écorce, convenablement divisée et mise en ébullition avec de l'eau, a donné une liqueur moins colorée que celle obtenue avec l'écorce de tremble : aussi a-t-il fallu moins de sous-acétate de plomb pour la précipiter ; le plomb en excès avait été séparé par l'acide sulfurique du liquide limpide et incolore ; il a été évaporé immédiatement jusqu'en consistance de sirop très-clair ; on y a délayé un peu de charbon d'os, et on a filtré la liqueur bouillante, qui a cristallisé aussitôt qu'elle a commencé à refroidir, et au bout de quelques heures elle était prise en une seule masse cristalline, de laquelle il ne s'est rien écoulé en renversant le vase. Exprimée fortement dans un linge, il est resté une assez grande quantité de salicine blanchâtre. Redissoute dans l'eau bouillante, elle a laissé un peu de sulfate de chaux, et a cristallisé de nouveau par le refroidissement. Elle était alors très-blanche et pure.

J'ai aussi extrait la salicine de l'écorce du peuplier d'Athènes (*populus græca*), ce qui ne m'a point surpris ; car cette espèce ressemble tellement au *populus tremula* et surtout au *populus tremuloïdes*, qu'on serait tenté de les regarder comme trois variétés d'une même espèce. Parmi les autres peupliers qui ne contiennent point de salicine, ou du moins qui ne m'en ont point fourni, je citerai les *populus angulosa*, *nigra*, *virginica*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigiata* et *bal-*

sance. Je ne me suis point borné à rechercher la salicine dans les peupliers, j'ai cru devoir aussi examiner l'écorce de plusieurs espèces de saules, et d'abord j'ai dû fixer mon attention sur celles qui depuis long-temps ont été préconisées pour combattre le levain fébrile. Elles sont au nombre de trois, savoir : les *salix alba*, *triandra* et *fragilis* : or, ayant examiné l'écorce prise sur les rameaux de ces trois espèces, je n'ai pu y découvrir la moindre trace de salicine, mais bien un principe astringent très-développé, surtout dans les deux premiers ; d'où il résulte que l'expérience ayant démontré l'efficacité de ces écorces comme anti-fébrile, il faut conclure qu'ils ne la doivent qu'au tannin.

Je n'ai point non plus retrouvé de la salicine dans l'écorce de la plupart des autres espèces de saules qui me sont tombées sous la main, tels que les *salix caprœa*, *viminalis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoïdes*, *russiliana* ; mais je l'ai retirée assez facilement des *salix fissa*, *amygdalina* et *helix*.

Il paraît même que dans certaines espèces de saules, non-seulement la salicine, mais aussi le tannin, disparaissent complètement pour faire place à une matière sucrée. C'est ainsi que l'écorce du *salix phylicifolia* a une saveur sucrée, ainsi que me l'a assuré M. Vahlberg, savant botaniste de Stockholm, qui s'occupe dans ce moment d'une monographie des saules.

Examen de quelques propriétés de la salicine.

La salicine, soit qu'elle provienne des saules ou des peupliers, examinée à la loupe, se présente sous la forme de petites lames rectangulaires, dont les bords paraissent

taillés en biseau ; mais si la formation des cristaux a lieu moins lentement, ils sont alors plus ténus et d'un aspect nacré. La salicine n'est point très-soluble dans l'eau, car j'ai reconnu qu'elle exige au moins quatorze parties de ce fluide à la température de 17° c., pour s'y dissoudre. L'alcool ne paraît pas avoir sur elle plus d'action que l'eau. M. Leroux avait d'abord considéré la salicine comme un alcaloïde, mais depuis il a reconnu qu'au lieu de saturer les acides ceux-ci la décomposent en lui faisant perdre la propriété de cristalliser. J'ai cru devoir faire quelques expériences pour m'assurer jusqu'à quel point cette opinion est fondée. De l'acide acétique concentré a été mis en ébullition et évaporé à siccité sur de la salicine sans lui faire éprouver la moindre altération. Mise en contact avec l'acide hydrochlorique concentré, elle s'y dissout beaucoup mieux que dans l'eau, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée sur une plaque de verre, l'acide hydrochlorique se dissipe et la salicine reparaît avec toutes ses propriétés. L'acide nitrique concentré et froid a aussi sur la salicine une action dissolvante bien plus prononcée que l'eau, mais il ne la décompose pas sensiblement; car on peut l'obtenir cristallisée et jouissant de tous ses caractères en saturant l'acide nitrique par une base.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique dans laquelle j'ai fait bouillir la salicine ne lui a point fait perdre la propriété de cristalliser ; au contraire, j'ai remarqué qu'au lieu de se présenter, comme dans son état ordinaire, en lames très-minces, elle produisait dans cette circonstance d'assez gros prismes tétraèdres, transparens, durs, et croquant sous la dent. Aurait-elle éprouvé de la part de

l'acide sulfurique quelques changemens dans sa nature; ou en aurait-il séparé quelques matières étrangères qui pouvaient modifier sa forme cristalline? Ce qu'il y a de certain, c'est qu'elle avait conservé toute son amertume.

On obtient d'autres résultats lorsqu'on augmente la proportion de l'acide sulfurique, car alors toute la salicine se transforme en une poudre blanche impalpable et insipide, qui se ramollit dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre; mais elle se dissout facilement dans l'alcool, qui l'abandonne par son mélange avec l'eau ou par l'évaporation spontanée, sous la forme pulvérulente primitive. Cette poudre se dissout dans l'acide acétique bouillant; et, si on y ajoute de l'eau, le mélange devient lactiforme. Les alcalis affaiblis dissolvent avec beaucoup de facilité la même poudre sans qu'elle neutralise leurs propriétés, et, en y versant un acide, elle se précipite sous la forme d'une gelée. Chauffée dans une petite cornue, elle se liquéfie à une température supérieure à celle de l'eau bouillante, donne un produit acide et beaucoup d'huile empyreumatique. Enfin, traitée par l'acide nitrique, elle produit de l'acide carbazotique. D'après les propriétés que je viens de rapporter de cette poudre blanche, on voit qu'elle ressemble beaucoup aux résines; elle semblerait cependant contenir moins d'hydrogène que celles-ci, quoiqu'elle brûle avec une flamme assez vive en laissant beaucoup de charbon.

Si, au lieu de chauffer la salicine avec de l'acide sulfurique médiocrement affaibli, on la met en contact avec le même acide concentré et froid, elle se décompose aussitôt en donnant une liqueur d'un rouge pourpre,

laquelle, étendue d'eau, laisse déposer un sédiment rouge, insoluble dans l'acide sulfurique affaibli, mais soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge foncé.

L'acide hydrochlorique, qui ne décompose pas la salicine à froid, la transforme, à l'aide de la chaleur, en la matière résineuse dont je viens de parler. La salicine traitée avec huit fois son poids d'acide nitrique, m'a fourni une grande quantité d'acide carbazotique, mais fort peu d'acide oxalique. Les alcalis caustiques n'ont aucune action décomposante sur la salicine; seulement ils la dissolvent plus facilement que l'eau. L'ayant fait bouillir dans ce fluide avec la moitié de son poids de potasse à l'alcool, j'ai obtenu un résidu melliforme incolore, incristallisable; mais, ayant saturé la potasse par l'acide sulfurique, la salicine a pu être reprise par l'alcool sans qu'elle ait subi la moindre altération.

Si dans une dissolution de corticine dans l'acide acétique on ajoute de la salicine, et qu'on fasse évaporer le mélange en consistance sirupeuse, l'eau en sépare une matière résiniforme amère, analogue à celle dont j'ai parlé au commencement de ce Mémoire. Soumise à la distillation, la salicine donne un produit aqueux, acide, et une huile brune, fluide, abondante, d'une saveur excessivement âcre et poivrée; cette huile se dissout facilement dans la potasse et sature ses propriétés à la manière d'un acide; mais elle ne m'a point paru contenir d'acide benzoïque.

De la Populine.

J'ai désigné sous le nom de *populine* un principe immédiat qui paraît devoir exister dans les peupliers, et que

j'ai déjà indiqué dans l'écorce de tremble ; mais les feuilles de cet arbre le fournissent en plus grande quantité. Pour l'en extraire, il suffit de les faire bouillir avec de l'eau, et de verser dans la décoction du sous-acétate de plomb; il se forme un dépôt d'un beau jaune. On filtre la liqueur, puis on la fait évaporer jusqu'en consistance de sirop clair, et, par le refroidissement, la populine se sépare sous la forme d'un précipité cristallin très-volumineux, que l'on exprime fortement dans un linge (1). On la fait ensuite chauffer avec environ cent soixante fois son poids d'eau et un peu de noir animal, et on filtre la dissolution bouillante qui cristallise sur-le-champ en une bouillie entièrement formée d'aiguilles soyeuses excessivement fines. Egouttée et desséchée sur du papier gris, cette matière était en masse très-légère, d'un blanc de neige éblouissant. La populine a une saveur sucrée que l'on ne peut mieux comparer qu'à celle de la réglisse. J'estime qu'elle demande environ deux mille parties d'eau froide pour se dissoudre ; car, ayant opéré sa parfaite solution dans dix-neuf cents fois son poids de ce liquide bouillant, il a encore laissé déposer, par le repos, une quantité remarquable de cristaux en houppes soyeuses extrêmement légères, qui troublaient sensiblement la transparence de la liqueur. Celle-ci, étant filtrée, ne

---

(1) Ce principe est si peu soluble que le dépôt jaune, formé par le sous-acétate de plomb, en avait entraîné une partie que l'on peut lui enlever par l'eau bouillante, qui le laisse déposer en refroidissant. Par conséquent, il conviendrait de verser le sous-acétate de plomb dans la décoction encore chaude.

produit aucun changement bien appréciable avec la plupart des sels métalliques ; toutefois, en la saturant de chlorure de sodium, la populine s'en sépare entièrement avec sa forme cristalline.

La nouvelle substance est soluble dans soixante et dix fois son poids d'eau bouillante, mais elle exige beaucoup moins d'alcool bouillant ; aussi toute la liqueur se prend, par le refroidissement, en une seule masse cristalline uniforme. Elle se dissout très-facilement à froid dans l'acide acétique concentré, ainsi que dans l'acide nitrique, et peut en être précipitée, d'abord en grande partie par l'eau, et ensuite par les alcalis, avec toutes les propriétés qui la caractérisent. Elle donne les mêmes résultats avec l'acide phosphorique ; mais, lorsque celui-ci se trouve dans un grand état de concentration, il la convertit très-promptement en résine, même à froid. D'ailleurs les acides minéraux, plus ou moins affaiblis et chauds, se comportent avec la populine absolument de la même manière qu'avec la salicine ; ils la transforment totalement en une poudre blanche résineuse, parfaitement identique avec celle qui est produite, dans les mêmes circonstances, par la salicine ; et, comme cette dernière, elle donne, avec l'acide sulfurique concentré, une dissolution d'un rouge pourpre de la même nuance, et de laquelle l'eau sépare la matière colorante. Celle-ci, privée de l'excès d'acide par un léger lavage, peut aussi se redissoudre entièrement dans l'eau, et être de nouveau précipitée par l'acide sulfurique.

La populine, traitée par l'acide nitrique, fournit comme la salicine une grande quantité d'acide carbazo-

sont qu'une nouvelle preuve en faveur de cette manière d'envisager, en chimie, la combinaison de certains corps avec d'autres.

On savait que quelques chlorures étaient susceptibles de s'unir au gaz ammoniac sec, que les produits de ces union jouissaient de propriétés remarquables, et telles que, à l'époque où M. Davy publia ses expériences, tous les chimistes furent surpris de voir que deux corps très-volatils, le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque pouvaient, en s'unissant, perdre cette propriété, et donner naissance à un composé s'assimilant plus ou moins aux terres réfractaires.

Après M. Davy, M. Grouvelle, dans des recherches sur les combinaisons des chlorures avec les oxides, étudia quelques-unes de celles que l'ammoniac pouvait produire. Enfin, M. Faraday, combinant le chlorure d'argent avec l'ammoniac, trouva dans cette expérience l'avantage de liquéfier ce gaz.

Il était important de voir jusqu'où pouvait s'étendre, dans les chlorures, cette propriété de s'unir au gaz ammoniac, de s'assurer si les combinaisons étaient constantes et soumises à une loi. J'entrepris ce travail, et il ne me fut pas difficile de me convaincre qu'un grand nombre de chlorures étaient susceptibles de cette union, et que c'était en général ceux dont les radicaux formaient des acides avec l'oxigène. Le chlorure de soufre fait exception, il ne s'unit point à l'ammoniaque; M. Dumas a déjà fait voir qu'il est subitement décomposé, et que l'azote est mis en liberté.

En envisageant la question sous un autre point de vue, et recherchant quels sont les chlorures métalliques qui ne

OBSERVATIONS *sur les Combinaisons du gaz ammoniac avec les chlorures métalliques.*

PAR M. PERSOZ.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 23 août 1830.)

DES travaux nombreux prouvent maintenant de la manière la plus évidente que, parmi les corps non métalliques, l'oxigène n'est pas le seul qui, en se combinant aux autres, possède la propriété de former des acides et des bases, ou du moins des corps susceptibles de se saturer réciproquement.

Cette vérité, si féconde par les conséquences qu'elle entraîne, répugnait encore à quelques chimistes, lorsqu'elle fut mise hors de doute par les importans travaux de MM. Gay-Lussac et Berzélius, sur les cyanures et les sulfures ; et, à une époque plus rapprochée, par ceux de MM. Becquerel et Boullay, qui sont arrivés tous deux, mais par des voies différentes, à la formation des chlorures et des iodures doubles : c'est même en s'appuyant de ces considérations et de celles qui lui étaient propres, que M. Dumas, dans son *Traité de Chimie*, a conçu l'heureuse idée de former un tableau dans lequel les composés que forment l'oxigène et le chlore sont rangés suivant leur tendance à jouer le rôle d'acide ou de base, ordre presque entièrement établi sur leur composition analogue. A la vérité, M. Dumas a formé d'autres divisions étrangères à mon sujet, et dans les détails desquelles je me dispenserai d'entrer. Les faits que je vais avoir l'honneur de soumettre à l'examen de l'Académie ne

le poids net du chlorure. D'autre part, on remplit à mercure une éprouvette bien sèche, placée sur la cuve; on y fait passer l'ampoule que l'on a soin d'écraser; à côté, on a un flacon dont la capacité est bien déterminée, on le remplit de gaz ammoniac sec (sous une pression et une température connues), qu'on fait passer peu à peu dans l'éprouvette : on continue d'introduire le gaz jusqu'à ce que l'absorption soit à peine sensible; arrivé à ce point, on prend un panier circulaire en fil de fer, ayant la forme d'un manchon; on le remplit de charbons ardens, et on chauffe légèrement l'éprouvette: cette opération a pour objet de volatiliser des quantités plus ou moins grandes de chlorure, qui, entouré d'une croûte épaisse de la matière produite, a échappé à l'action du gaz ammoniac. Cet inconvénient, qui peut devenir une grande cause d'erreur, se remarque surtout avec les chlorures *d'aluminium*, *le perchlorure de phosphore* et *le chlorure de titane*. Quoi qu'il en soit, en ayant soin de chauffer, jusqu'à ce que l'absorption ait cessé, toute erreur devient impossible, surtout si l'on abandonne l'expérience à elle-même du jour au lendemain : il suffit alors de mesurer le gaz-résidu, en tenant compte de la température et de la pression; ce volume, déduit de celui qui avait été employé, donne exactement l'ammoniaque absorbée.

Voici la série des expériences.

Chlorure de silicium.

Le chlorure de silicium se combine très-bien avec l'ammoniaque, il en résulte une matière blanche qui résiste à l'action de la chaleur. Voici les données :

Chlorure.......................... 0,3955;

Expér. { lit. 0,334 d'ammoniaque, à 22°,5 et 0,758 de pression font 0,307, à 0° et 0,76 de pression et en poids........... 0,2379;

ce qu'on peut représenter par

6 atomes d'ammoniaque......... 321,75;
1 atome de chlorure de silicium.. 535,02.

En rapportant à 100, on a :

	Expérience.	en atomes.
Chlorure......	62,441	62,454;
Ammoniaque..	37,559	37,545.
	100	100.

En décomposant le produit par l'eau, on doit obtenir de l'hydrochlorate neutre d'ammoniaque et une espèce de silicate d'ammoniaque.

Chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium a été préparé par le charbon et l'alumine privée de sulfate et de silice pour prévenir la formation du chlorure de soufre et du chlorure de silicium.

Expérience.	Chlorure.....	70,5	72,359;
	Ammoniaque..	lit. 0,191	27,641;
			100;

1 atome de chlorure....	835,62	72,202;
6 atomes d'ammoniaque.	321,72	27,798;
		100;

ce qui donne, en décomposant l'eau, de l'alumine et de l'hydrochlorate d'ammoniaque neutre.

Proto-chlorure d'arsenic.

Préparé par l'arsenic métallique et le chlore en excès, puis distillé sur de l'arsenic pour enlever l'excès de chlore et détruire la petite quantité de perchlorure qu'il pourrait contenir.

Ce chlorure, en s'unissant à l'ammoniaque, absorbe justement moitié moins d'ammoniaque que le proto-chlorure de phosphore, qui a cependant la même composition atomique.

			Moyenne sur 100.	
1re Expér.	Chlorure. .	84,264	chlorure. .	84,082
	Ammoniaque.	15,918	ammoniaque.	15,918
		100		100.
2e Expér.	Chlorure. .	83,9		
	Ammoniaque.	16,1		

			Sur 100,
En atomes,	1 at. de chlorure d'arsenic.	1134,34	84,097
	4 at. d'ammoniaque.	214,50	15,903
			100.

Pour donner, en décomposant l'eau, de l'hydrochlorate et de l'arsénite d'ammoniaque, il faudrait que le produit contînt deux fois plus d'ammoniaque.

Proto-chlorure de phosphore.

Préparé avec beaucoup de soin, en suivant exactement le procédé indiqué par M. Thenard.

Chlorure. .	1g.	, ce qui donne, sur 100,	67,024
Ammoniaque.	0,492	. . . .	32,976
			100;

En atomes,	1 at. chlorure. .	860,11, ou sur 100.	66,724
	8 at. ammoniaque.	428,96	33,276
			100;

ce qui, par l'eau, donnerait de l'hydrochlorate et du phosphite neutre d'ammoniaque.

M. Grouvelle a déterminé le rapport de l'ammoniaque avec le perchlorure de phosphore : ses résultats sont 1 atome de perchlorure pour 14 d'ammoniaque ; j'ai répété plusieurs fois l'expérience sans pouvoir confirmer ce résultat ; je reviendrai sur cet objet dans la suite.

Chlorure de titane.

Moyenne de 3 expériences.	Chlorure. . . .	0,5201	sur 100	65,861
	Ammoniaque.	0,2696		34,139
				100;

En atomes,	1 at. de chlorure de titane.	1237,	
	sur 100....................		65,8
	12 at. d'ammoniaque.....	643,35,	
	sur 100....................		34,2
			100.

Le chlorure a été préparé par l'oxide de titane, le charbon et le chlore, puis mis en contact avec du mercure pour absorber l'excès de chlore ; enfin distillé plusieurs fois pour séparer tout le chlorure de silicium.

Dans la réaction qui est vive, il se forme une matière légèrement jaunâtre et fine ; par l'action de l'eau, elle doit donner de l'hydrochlorate et du titanate d'ammoniaque.

Les nombres obtenus ne diffèrent pas de ceux que donne le calcul, en partant du poids atomique donné par M. Dumas. Comme on n'est point encore fixé sur la composition du chlorure de titane, je fais observer que l'ancien poids d'atome de M. Rose, ainsi que le nouveau, ne s'accordent ni l'un ni l'autre avec mon expérience.

Bi-chlorure d'étain.

Préparé par le procédé de M. Thenard.

Expérience.	Chlorure....	1g,720	sur 100	79,556
	Ammoniaque.	0 ,442	....	20,444
				100;
En at.	1 at. chlorure d'étain.	1620,57,	sur 100	79,899
	8 at. d'ammoniaque..	4[illegible]	....	20,101
				100;

ce qui donne, en admettant la décomposition de l'eau, de l'oxide d'étain et de l'hydrochlorate neutre d'ammoniaque.

Perchlorure d'antimoine.

1re Expérience.	Chlorure d'antimoine...	1,2
	Ammoniaque.........	0,424.
2e Expérience.	Chlorure d'antimoine...	1g
	Ammoniaque.........	0,360.
En atom.	1 at. de chlorure d'antimoine.	1911,90
	12 at. d'ammoniaque........	643,35.

Sur 100,	1re Expér.	2e Exp.	Moyenne.	Calculé.
Chlorure d'antimoine.	73,892	74,008	73,950	74,8;
Ammoniaque.......	26,108	25,992	26,050	25,2.
	100	100	100	100.

Le chlorure a été obtenu par le chlore en excès et l'antimoine, et distillé plusieurs fois : le produit qu'il forme donnerait, sous l'influence de l'eau, de l'hydrochlorate et de l'antimoniate neutres d'ammoniaque.

Chlorure de chrôme.

Obtenu par le chromate de plomb et le sel marin fondu, puis distillé sur l'acide sulfurique.

	1re Expér.	2e Exp.	Moyenne.	Calculé.
Chlorure...	79,787	78,416	79,101	79,647 = 1 atom.
Ammoniaque.	20,213	21,584	20,898	20,353 = 8
	100	100	100.	

Il se forme une matière brune.

Tous les autres chlorures qui ne s'unissent point à l'ammoniaque à la température ordinaire, le peuvent à l'aide d'une légère élévation de température ; ce sont : les chlorure de zinc, proto-chlorure d'antimoine et d'étain, d'urane, bismuth, bichlorure de cuivre, de mercure, etc. L'expérience peut se faire dans une cloche courbe, que l'on chauffe à la lampe à esprit-de-vin, et dans laquelle on fait passer du gaz ammoniac mesuré d'avance, en tenant toujours compte de la température et de la pression.

On remarque, et cette observation s'applique à tous ces chlorures dont les oxides peuvent à volonté jouer le rôle d'acide ou de base (appelés *indifférens*), que l'ammoniaque ne s'y combine que dans une proportion, juste moitié de celle qui devrait s'y combiner, en admettant

que, par la décomposition de l'eau, il y eût formation d'hydrochlorate d'ammoniaque. Les exemples suivans le démontrent.

Je me suis servi de chlorure de zinc et de chlorure de cuivre. Chaque atome de ces chlorures en absorbe deux d'ammoniaque. Comme ils contiennent l'un et l'autre deux atomes de chlore, ils pourraient former, sous l'influence de l'eau, quatre atomes d'acide hydrochlorique qui satureraient quatre atomes de gaz ammoniac. On ne peut donc point, par la nature de ses élémens, prévoir la capacité de saturation d'un chlorure à l'égard de l'ammoniaque; mais les composés produits sont toujours définis.

Le chlorure de tungstène ne m'a pas offert des résultats concordans avec les chlorures qui lui correspondent. Il avait été obtenu, en traitant l'acide tungstique mêlé de charbon par le chlore en excès; serait-ce un protoclorure inconnu qui s'est formé dans cette circonstance, et non pas un perchlorure correspondant à l'acide tungstique, comme on le supposait?

Il serait utile de pouvoir se fixer sur la neutralité des composés ainsi obtenus, car alors on pourrait y appliquer la belle loi de M. Gay-Lussac, sur les sels ammoniacaux; ce qui conduirait naturellement à une méthode très-exacte pour la détermination des atomes ou des densités de la vapeur des métaux dont les chlorures se combinent à l'ammoniaque. D'après cette loi, dans les sels neutres, le volume de l'ammoniaque, divisé par deux, donne celui du radical de l'acide; connaissant d'ailleurs la composition exacte du chlorure, on a le poids du

radical, et ainsi tout ce qu'il faut pour déterminer la densité de sa vapeur.

Il est donc, je crois, prouvé maintenant, par les expériences précédentes, que le chlore en s'unissant à différens corps, produit des acides aussi bien que l'oxigène; que ces acides saturent également bien l'ammoniaque, base salifiable puissante, et que les composés sont définis.

Reste à corroborer ces résultats par l'analyse et à étudier d'une manière spéciale chacun de ces composés nouveaux.

C'est le sujet d'un travail que j'ai commencé, et que j'espère pouvoir terminer et soumettre à l'Académie. (1)

Mémoire *sur quelques phénomènes de la précipitation des sels de fer par les carbonates neutres.*

Par Mr E. Soubeiran.

Deux sels solubles qui se décomposent réciproquement donnent naissance à deux nouveaux sels au même état de saturation. Ce principe de décomposition embrasse dans sa généralité le plus grand nombre des réactions de ce genre. Il est cependant quelques circonstances dans lesquelles les phénomènes ne sont plus les mêmes, sans qu'il soit toujours possible de reconnaître la véritable cause de cet écart à la règle commune. Les carbonates alcalins présentent sous ce rapport un intérêt bien marqué; car ils donnent lieu souvent à des précipités, qui ne retiennent aucune portion d'acide carbonique, ou qui ne sont pas proportionnels au carbonate qui les a formés. On s'explique la difficulté que nous éprouvons

---

(1) M. Henri Rose, qui est en ce moment à Paris, nous a appris, sans avoir connaissance du travail de M. *Persoz*, qu'il en avait fait un tout semblable. Il a aussi reconnu que les sels formés par les oxacides absorbent l'ammoniaque en proportions définies. G.-L.

à unir chimiquement l'acide carbonique aux oxides les plus négatifs par l'impuissance où nous nous trouvons souvent réduits, quand il s'agit de former des combinaisons sollicitées par des affinités faibles; mais il arrive quelquefois que nous ne pouvons assigner la véritable cause qui s'oppose à la combinaison complète ou partielle de l'acide carbonique avec les bases. La formation de sels doubles est une des circonstances qui apporte des modifications au système général des décompositions de ce genre.

Les chimistes ont reconnu qu'un assez grand nombre d'oxides basiques sont précipités de leurs dissolutions salines, par les carbonates neutres de potasse ou de soude, ou des sels au même état de saturation que leurs précipitations. Tels sont la chaux, la baryte, la strontiane, l'yttria, la glucine, très-probablement la zircone, le protoxide de manganèse, l'oxide de cerium, celui de nickel, le protoxide de fer, l'oxide de plomb, celui d'argent et l'oxide d'urane.

Le deutoxide de zinc, celui de cuivre et la magnésie se séparent en des combinaisons basiques avec l'acide carbonique.

Les sels de protoxide et de deutoxide d'étain sont détruits par les carbonates alcalins; mais l'acide carbonique se dégage avec effervescence, et l'oxide est précipité à l'état d'hydrate. Le même phénomène se manifeste avec les oxides très-négatifs de l'or, du platine, du chrôme et probablement avec ceux du titane, du tellure, et des métaux qui accompagnent le platine.

Pour compléter l'histoire de ces décompositions, il restait à étudier les phénomènes de la précipitation des sels de peroxide de fer et de mercure, de bismuth d'antimoine, et je dirai d'alumine, car ces derniers n'ont été examinés que très-imparfaitement sous ce rapport. J'ai reconnu que si l'alumine se redissout en partie dans l'alun, celui-ci peut à son tour être transformé en une combinaison solide triple par un excès d'alumine. Je n'examinerai aujourd'hui que la précipitation des sels de fer.

De la Précipitation des sels de fer.

Les chimistes savent qu'en versant dans une dissolution

de sel ferreux, un carbonate neutre, il se fait sans effervescence un précipité blanc de carbonate d'oxidule, correspondant, par son état de saturation, au sel alcalin qui l'a produit. Ce composé ne tarde pas à changer de nature; il passe successivement au vert, puis au brun rouge. En cet état, il était connu des anciens chimistes sous le nom de *safran de mars apéritif*.

La nature chimique de ce corps est encore incertaine. On trouve, dans la chimie du fer, que c'est un carbonate double d'oxidule et d'oxide de fer qui donne de l'oxide margnétique à la calcination. Rouelle y avait reconnu la présence de l'acide carbonique, et Fourcroy annonça qu'il laissait au feu de l'oxide noir. Cependant M. Robiquet a émis l'opinion qu'il n'est qu'un simple hydrate de peroxide. Cette même opinion se trouve exposée dans le *Traité de Chimie* de M. Thenard. Cependant, n'ayant jamais pu rencontrer un safran qui ne fît effervescence par les acides, et ne sachant pas d'ailleurs qu'aucun travail analytique sur cette matière ait été tenté, je me suis occupé de rechercher sa véritable composition. J'ai préparé du safran de mars par la méthode ordinaire. Le précipité, bien lavé, a été étalé en couches minces, et a été porté dans une cave humide. Il y est resté pendant trois mois, et, pendant tout ce temps, il était humecté souvent et agité pour aider, autant que possible, à l'action de l'air atmosphérique.

Le safran de mars, ainsi préparé, faisait une effervescence vive avec les acides; il donnait à la distillation de l'eau et de l'acide carbonique, et laissait un oxide de fer d'un brun rouge.

Pour rechercher la présence du protoxide de fer, j'ai dissous une certaine quantité de safran de mars dans l'acide hydrochlorique concentré. La dissolution a été placée, avec de l'eau privée d'air, dans un flacon bouché à l'émeri qui en était entièrement rempli. De l'ammoniaque a été alors ajoutée par gouttes, et à chaque fois on attendait que la liqueur se fût éclaircie pour ajouter une nouvelle quantité d'alcali. C'était pour reconnaître les nuances diverses du précipité à différentes époques

… :ipitation ; mais, jusqu'à la fin, il se montra … a … ıleur rouge propre au peroxide de fer.

… ıs un autre essai, j'ai versé du cyanure rouge de potassium dans la dissolution muriatique de safran de mars étendue d'eau. Il ne s'est pas produit la moindre parcelle de bleu de Prusse. Enfin, j'ai mêlé dans un flacon bien bouché, et qui en était entièrement rempli, une dissolution de chlorure d'or avec une dissolution récente de safran de mars ; il ne s'est pas déposé la moindre trace d'or métallique.

Ces résultats mettent hors de doute que le safran de mars ne contient pas de fer protoxidé.

0,5 grammes de safran de mars séché dans le vide sec, ont été chauffés au rouge ; ils ont laissé 0,357 grammes de peroxide de fer. Une même quantité, décomposée de manière à recueillir l'eau dans un tube plein de chlorure de calcium, a donné 0,100 gram.

1 gramme de safran de mars a été décomposé à froid par l'acide hydrochlorique étendu du quart de son volume d'eau, et le gaz a été recueilli dans l'appareil de MM. Gay-Lussac et Liebig ; son volume, toute correction faite, s'est trouvé être de 0,042 litres, correspondant à 0,083 gram. d'acide carbonique.

Le safran de mars s'est donc trouvé composé de

Oxide de fer.......	71,4	oxigène	21,64	3,64;
Eau............	20,		17,78	3;
Acide carbonique...	8,3		6,02	1.
	99,7.			

Toute l'eau est nécessairement combinée à l'oxide de fer, constituant l'hydrate $\ddot{Fe}\,Aq^3$. Le reste de l'oxide de fer forme avec l'acide carbonique une combinaison dans laquelle l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide, d'après l'expérience, :: 0,64 : 1. Si elle est le carbonate basique qui devrait se former par l'oxigénation du protoxide de fer sans séparation de l'acide carbonique, le rapport serait de 0,75 à 1 ; ce qui est assez rapproché des résultats de l'analyse pour être adopté. Je ne pense pas que ce carbonate fasse essentiellement partie de la composition du safran de mars. Il se forme à mesure

que l'oxidule de fer absorbe de l'oxigène. Il est lentement décomposé par l'action prolongée de l'air humide. La proportion dans laquelle il s'est trouvé ne permet pas de supposer qu'il puisse être combiné à l'hydrate; sans aucun doute, il est accidentel, et serait détruit par une exposition plus longue au contact de l'air.

On conçoit qu'en outre de cette cause, la composition du safran de mars devra être très-variable. Il peut rester du carbonate d'oxidule, et il en contiendra d'autant plus qu'il aura été séché avec plus de rapidité. Ceci nous explique comment Fourcroy en a retiré de l'oxide noir, et comment il a pu être considéré comme un carbonate neutre à base d'oxide et d'oxidule.

Quand on verse une dissolution de carbonate de potasse ou de soude par petites parties dans une dissolution de sulfate rouge ferrique, les premières affusions de liqueur produisent un précipité qui disparaît par l'agitation, en même temps que quelques bulles rares d'acide carbonique apparaissent. Un peu plus tard, on voit le précipité, qui s'est réuni à la surface et qui s'est produit bien évidemment sans dégagement de gaz, se remplir de bulles gazeuses qui augmentent successivement et finissent par produire une effervescence très-vive. Si la proportion du précipité est encore peu considérable, il se dissout en entier, et la liqueur prend uue teinte beaucoup plus foncée. A une certaine époque, le précipité cesse de se dissoudre. Si alors on filtre, la liqueur ne tarde pas à se troubler en abandonnant une poudre ocreuse d'une couleur jaunâtre de brique claire. Ce même effet se produit beaucoup plus promptement, si on soumet le liquide à l'action du feu; un excès de carbonate alcalin a toujours pour effet de séparer un précipité d'un brun-rougeâtre.

Les conséquences qui se déduisent naturellement de cette expérience sont, 1° que la double décomposition du sulfate neutre ferrique par un carbonate alcalin donne un carbonate neutre ferrique, qui se décompose presque aussitôt, soit par la faiblesse de l'affinité qui unit la base à l'acide, soit plutôt sous l'influence du liquide au milieu duquel il s'est formé; 2° qu'il se fait

un sel double basique, car tous les sous-sulfates étant insolubles par eux-mêmes, celui qui s'est formé par la dissolution du peroxide de fer ne peut être tenu en dissolution qu'à la faveur de cette combinaison.

Pour étudier les phénomènes qui résultent de la dissolution de l'oxide de fer, j'ai suspendu la précipitation quelques instans avant que le précipité cessât de se dissoudre, et j'ai versé dans la liqueur un grand excès d'alcool : celui-ci a dissous l'excès de sulfate rouge ferrique indécomposé, et a séparé en même temps une masse saline d'un jaune-rougeâtre clair. Cette masse a été lavée avec de l'alcool et soumise à un examen attentif.

Ce sel est soluble dans l'eau, à laquelle il donne une couleur rouge-brun foncée. Ses élémens ont si peu de stabilité dans leur réunion, que la dessiccation suffit pour en séparer en grande partie le sous-sulfate. Aussi, pour obtenir une dissolution complète, faut-il prendre la masse saline, lorsque, après avoir exprimé l'alcool qui la mouillait, elle n'a pas cependant été amenée à l'état de dessiccation parfaite. La dissolution, au bout d'un temps assez court, se trouble et laisse déposer un précipité ocreux de couleur claire, de plus en plus abondant. En soumettant à l'ébullition, le même précipité augmente, et la liqueur est en grande partie décolorée. Elle retient cependant encore beaucoup de fer; si on l'évapore à siccité, il apparaît une nouvelle quantité de matière insoluble, et chaque dissolution et évaporation subséquente débarrasse le sulfate alcalin d'une nouvelle quantité de sel de fer, sans cependant l'en priver entièrement. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la solubilité du sous-sulfate de fer dans le sulfate de potasse. Nous verrons plus tard que la présence d'une partie de sulfate neutre ferrique y contribue également.

J'ai déterminé par l'analyse la proportion des élémens constituans du précipité alcoolique.

0,5 grammes de ce composé ont perdu, par une exposition long-temps continuée à la chaleur ménagée d'une lampe à esprit-de-vin, 0,12 gram.

0,1 gram. du même corps, dissous dans l'acide hydrochlorique et précipité par le chlorure de barium, a fourni

1,08 de sulfate de baryte, équivalens à 0,37 gram. d'acide sulfurique.

En délayant dans l'eau 1,0 gramme du même sel, ajoutant un excès d'ammoniaque et évaporant à siccité, la matière reprise par l'eau a fourni dans les liqueurs 0,21 gr. de sulfate de potasse, tandis que l'oxide de fer calciné a pesé 0,266 gram.

Il résulte des essais précédens, que le précipité alcoolique est formé de

Potasse...........	113	oxigène 0,019;
Acide sulfurique...	97	...... 0,058;
Acide sulfurique...	283	...... 0,163;
Oxide de fer......	267	...... 0,091;
Eau..............	24.	
	990.	

Je tire de cette analyse cette conclusion, qu'il y a trois fois plus d'acide sulfurique uni au fer qu'à la potasse, et comme tout l'acide était primitivement saturé par le peroxide de fer, pour 1 atome d'acide qui s'est uni à la potasse, $\frac{1}{3}$ d'atome de peroxide a été d'abord séparé, puis redissous par la liqueur. Le précipité devrait théoriquement être formé de

1 at. potasse...........	115	oxigène 1;
1 at. acide sulfurique...	098	...... 3;
1 at. $\frac{1}{3}$ oxide de fer.....	255	...... 4;
3 at. acide sulfurique...	292	...... 9;
Eau..................	240.	

La comparaison de ces nombres avec ceux de l'analyse ne peut laisser douteux que le précipité alcoolique ne soit un mélange de sulfate double neutre de potasse et de fer, et d'un autre sulfate double dont le sulfate basique de fer est un des élémens. Le premier effet de la décomposition du sel par le carbonate a été la formation d'un sel double correspondant à l'alun, lequel se change en un composé basique, en dissolvant le peroxide de fer, de la même manière que l'alun dissout l'alumine pour le changer en alun cubique. La transformation est cependant incomplète, parce que l'oxide de fer n'est pas assez abondant.

[illegible]t ce sous-sel, plus facilement décomposable encore que l'alun aluminé, qui s'altère spontanément ou sous l'influence de la chaleur, en laissant en dépôt une poudre d'un jaune rougeâtre clair. Celle-ci a été soumise à l'analyse, 1° en l'exposant à une chaleur douce au moyen d'une lampe à esprit-de-vin, pour chasser l'eau; 2° en calcinant au rouge vif pour éliminer l'acide. L'expérience a donné :

Eau..............	190	oxigène	16,89;
Acide sulfurique...	255	......	15,26;
Oxide de fer.......	555	......	17,01.

Un autre essai a donné des résultats peu différens.

Le précipité analysé [illegible] d[illegible]c un sulfate basique, dans lequel la base, l'acide [illegible]u contiennent une même proportion d'oxigène. Sa [illegible]le est :

$$\underline{\dddot{F}}S \text{ [illegible] } Aq.$$

Le dépôt qui se produit quand le précipité formé par le carbonate de potasse dans le sulfate ferrique cesse de se dissoudre, est un autre sous-sulfate dont la composition est différente. Il a fourni à l'analyse :

Oxide de fer......	59	59;
Eau.............	29	30;
Acide sulfurique..	12	11.

L'oxide de fer contient trois fois autant d'oxigène que l'acide sulfurique, et l'eau quatre fois autant. La composition de ce sel paraît devoir être représentée par un atome de sulfate triferrique et de deux atomes d'hydrate de peroxide à trois atomes d'eau :

$$\underline{\dddot{F}}\dddot{S} + 2\,\underline{\dddot{F}}Aq.$$

L'hydrate, qui est un de ses élémens, contient plus d'eau que le même hydrate isolé, comme on en a d'autres exemples dans la magnésie blanche et l'hydrocarbonate de zinc.

On voit, en résumé, que, lorsque le carbonate de potasse ou de soude décompose le sulfate neutre de fer,

les premiers phénomènes sont conformes à la loi générale de décomposition des sels ; mais le sulfate alcalin s'unit à mesure qu'il se forme avec le sulfate neutre de fer pour constituer un sel double de même composition que l'alun. Ce sel double redissout le carbonate de fer avec dégagement d'acide carbonique, et cette action continue à se produire jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sulfate ferrique libre. A cette époque, le carbonate alcalin porte son action sur le sel double et précipite le fer en un sel basique formé d'un atome de sulfate triferrique et de deux atomes d'hydrate à trois atomes d'eau.

Le sous-sulfate double qui est tenu en dissolution, et que l'on peut comparer à l'alun cubique, se dissout fort bien dans l'eau ; mais il est singulièrement altérable et laisse déposer spontanément du sulfate tribasique à trois atomes d'eau. Il me paraît d'une grande probabilité que le sulfate double basique résulte de l'union de ce dernier sel avec le sulfate de potasse.

Des phénomènes analogues se produisent dans la formation de la teinture martiale alcaline de Stahl, si célèbre parmi les anciens médecins. On versait une dissolution d'*alcali fixe* dans une dissolution aussi saturée que possible de nitrate de fer. D'abord, il se précipitait un coagulum rougeâtre qui se dissolvait par l'agitation, et on ajoutait de l'alcali jusqu'à ce que le coagulum cessât de se dissoudre. Cette liqueur filtrée laissait déposer spontanément une grande quantité d'un safran de mars très-fin.

Il résulte des expériences rapportées dans ce Mémoire :

1°. Que les sels de fer peroxidé donnent, en décomposant les carbonates neutres, un carbonate de peroxide également neutre ; que ce carbonate est bientôt détruit, pour donner naissance à un sel double formé de sulfate neutre alcalin et de sulfate basique de fer ; que ce sel se décompose facilement en un sulfate de fer inconnu jusqu'à ce jour, et qui contient trois fois autant de base que le sel neutre ; qu'un alcali faible en excès précipite un autre composé basique dont les chimistes n'avaient pas encore signalé l'existence, et qui est un véritable sel double, composé de sulfate triferrique et d'hydrate d'oxide de fer :

2°. Que le safran de mars apéritif est de l'hydrate de peroxide de fer à 3 atomes d'eau, mélangé à des quantités variables et accidentelles de carbonate sesqui-basique de fer, et quelquefois de carbonate neutre d'oxidule.

De *l'Existence du cuivre dans les végétaux et dans le sang.*

Par M. Sarzeau.

L'existence du cuivre, dans un grand nombre de végétaux, a été annoncée en 1817 par le docteur Meissner (*Annales de Chimie et de Physique*, IV, 106.); mais la quantité de ce métal lui avait paru trop petite pour être évaluée avec exactitude. M. Sarzeau vient de confirmer le résultat de Meissner, et d'en augmenter l'intérêt par les expériences qu'il a faites. Le procédé qu'il a employé, et au moyen duquel il est parvenu à déterminer des quantités infiniment petites de cuivre, consiste à incinérer au moins 500 grammes de matière, à traiter la cendre par l'acide nitrique, saturer par l'ammoniaque en excès, ajouter quelques gouttes de cyano-ferrure de potassium, saturer au moyen d'un acide faible, et en mettre en très-léger excès; au bout de vingt-quatre heures, le précipité de cuivre s'est rassemblé; on décante la liqueur, on introduit le précipité avec l'eau qu'il retient encore dans un creuset de platine, et l'on fait bouillir. Par le refroidissement, le précipité se sépare; on décante le liquide surnageant, et on calcine le résidu. Sur ce résidu on verse un peu d'acide sulfurique et on fait bouillir avec de l'eau; on sursature avec l'ammoniaque pour séparer des matières étrangères au cuivre; on réduit la liqueur filtrée à quelques grammes; on l'aiguise un peu fortement d'acide sulfurique, et on y plonge une lame de fer. Après quelques minutes, la lame se couvre d'une couche serrée de

cuivre ; l'excès d'acide en détache le métal en peu d'heures ; il n'y a plus qu'à laver, sécher et peser.

1k de quinquina gris a donné	5 milligr. de cuivre ;
de garance.............	5
café martinique vert..	8
café bourbon (jaune doré)............	8
marc de café.........	8
froment............	4,7
farine..............	0,7
fécule de pomme de terre..............	0,0
sang (état ordinaire)..	1,0 au plus.

M. Sarzeau s'est assuré directement de l'exactitude de son procédé, en opérant sur des quantités connues de cuivre. Il a reconnu que 1 milligramme de cuivre est rendu sensible par le cyano-ferrure de potassium dans un 1k d'eau ; mais il ne se forme pas de précipité. C'est pour cela qu'il faut réduire les liqueurs à un très-petit volume.

(Extrait du *Journ. de Pharm.* XVI. 505.)

Traitement de quelques matières animales par les alcalis.

Après avoir traité la soie ou la laine par de l'eau de barite bouillante, qui en opère la dissolution, en laissant un résidu floconneux animalisé, et après avoir saturé la barite par l'acide sulfurique, évaporé et traité le résidu par l'alcool, on obtient deux produits : l'un est un liquide brun syrupeux qui se dépose dans la dissolution alcoolique; l'autre est en petits cristaux blancs qui ont tous les caractères de la matière sucrée obtenue par M. Braconnot en traitant la gélatine par l'acide sulfurique. Nous l'avons désignée par le nom de *zoomel*. Il serait possible qu'il y en eût plusieurs variétés, car nous avons obtenu des cristallisations différentes ; mais nous ne prononçons pas encore définitivement, avant d'avoir fait l'analyse de chacun de ces produits azotés qu'il n'est pas au reste facile d'obtenir parfaitement purs.

NOTES *sur la sensibilité de l'organe de l'ouïe.*

PAR M. FÉLIX SAVART.

PLUSIEURS physiciens distingués ont cherché à déterminer les limites au-delà desquelles les sons, tant aigus que graves, cessent d'être perceptibles pour l'oreille humaine. On est assez généralement d'accord pour fixer la limite des sons graves autour de trente oscillations simples par seconde; et, quoique cette question, comme nous le verrons plus loin, ne puisse pas être considérée comme complètement résolue, néanmoins tout porte à croire que, à ce sujet, on n'est pas très-loin de la vérité. Quant à la détermination de la limite des sons aigus, dont je me propose de m'occuper plus spécialement dans ces Notes, les physiciens sont loin de s'accorder. Chladni admet que l'oreille peut encore percevoir des sons qui résultent d'environ 12000 oscillations simples par seconde. M. Biot fixe cette limite au son que peut donner un tuyau ouvert, dont la longueur égale 18 lignes, et auquel il attribue 8192 oscillations simples par seconde. Wollaston avance qu'il n'a jamais pu entendre de sons plus élevés que ceux que donne un tuyau d'un quart de pouce de longueur; mais, comme il ne dit pas si ce tuyau était ouvert ou fermé, ni quel était son diamètre, on ne peut pas savoir quel nombre de vibrations il produisait. Dans un autre passage, ce célèbre physicien dit que les sons les plus aigus qu'on puisse entendre résultent de vibrations qui ont six à sept cents fois plus de rapidité qu'à la limite opposée : or, en supposant que les sons les plus graves qu'on puisse percevoir résultent

de 30 oscillations simples par seconde, il s'ensuivrait que la limite des sons aigus serait, d'après Wollaston, de 18 à 21000 oscillations simples par seconde. En un mot, si l'on consulte les différens Traités de physique qui ont paru jusqu'à ce jour, on a lieu de se convaincre qu'aucune expérience précise n'a été faite à ce sujet, et que, depuis Sauveur, l'acoustique, sous ce point de vue, n'a fait absolument aucun progrès réel.

Les conditions à remplir pour résoudre cette question se réduisent à deux : la première consiste évidemment dans la détermination rigoureuse du nombre de vibrations du corps qu'on fait résonner; la seconde, c'est de pouvoir produire des sons extrêmement aigus, et qui conservent cependant une intensité suffisante pour être perçus. On pouvait espérer de remplir ces deux conditions au moyen de verges cylindriques libres par les deux bouts, et qui seraient le siége de vibrations longitudinales; car, d'une part, les lois de ce genre de mouvement étant bien connues, il était toujours facile de déterminer exactement le nombre des vibrations d'une verge d'une longueur quelconque; et, d'un autre côté, en choisissant, pour sujet d'expérience, des corps tels que le verre et l'acier, dans lesquels la vitesse de propagation du son est très-grande, on pouvait penser que les verges conserveraient assez de longueur pour qu'on pût les faire vibrer facilement, et pour que le son conservât encore une intensité suffisante. En conséquence, j'ai fait quelques tentatives à ce sujet, et j'ai trouvé que la plupart des individus entendaient très-distinctement les sons d'un cylindre de verre de 3 millimètres de diamètre et de 159 millim. de longueur,

quoique ces sons soient le résultat d'environ 31000 vibrations par seconde. En faisant usage de verges d'un plus petit diamètre, j'ai cherché si je ne pourrais pas les raccourcir encore davantage, et j'ai observé que, quand elles avaient environ 150 millim. de longueur, cas pour lequel elles produisent plus de 33,000 vibrations simples par seconde, tantôt j'en entendais le son, et tantôt je ne l'entendais pas; soit que mon oreille fût plus sensible dans un instant que dans l'autre, ce qui pourrait être, soit que je n'apportasse pas constamment la même adresse dans l'ébranlement de la verge.

J'ai cherché également à arriver au même résultat au moyen de petites verges d'acier ébranlées transversalement; et, quoique les sons eussent moins d'intensité que dans le cas des vibrations longitudinales, attendu que la masse de la verge était incomparablement plus petite et plus difficile à ébranler, néanmoins j'ai observé qu'on pouvait de même, par ce procédé, entendre des sons qui étaient le produit d'environ 30 à 32,000 oscillations simples par seconde. Toutefois, comme ces petites verges étaient fixées par l'une de leurs extrémités entre les mâchoires d'un étau, et que, par conséquent, leur longueur ne pouvait pas être déterminée rigoureusement, ces nombres ne peuvent être considérés que comme une approximation qui cependant doit être peu éloignée de la vérité.

Il est encore plus difficile d'arriver à une détermination rigoureuse du nombre des vibrations, en faisant usage de très-petites colonnes d'air mises en mouvement à la manière des tuyaux d'orgue.

Le seul moyen pour vaincre cette difficulté, c'était

d'employer des tuyaux de formes semblables, afin de pouvoir faire usage de la loi des nombres de vibrations ré[illegible] aux dimensions homologues pour les masses d[illegible]ir de [illegible]te espèce; mais les embouchures devant aussi êt[illegible]o[illegible]tionnelles aux dimensions, on conçoit que, [illegible]devenant très-petits, cette condition ne pouva[illegible]e r[illegible]mplie que très-imparfaitement; aussi il ne m'a pas é[illegible] possible, par ce procédé, de dépasser, avec sécurité, [illegible],000 oscillations simples par seconde, attendu que, passé [illegible] les [illegible]quoique perceptibles, ne sont plus que tr[illegible] il [illegible]t comparables.

[illegible] donc ré[illegible] de ces premières expériences, q[illegible]ine ne peut pas entendre des sons [illegible]ssent en[illegible] [illegible]000 oscillations simples par [illegible] toutefois, qu[illegible] on réfléchit que, pour arriver à ce terme, il faut toujours employer des corps dont les dimensions sont très-peu considérables, et que, par conséquent, les amplitudes de leurs oscillations sont aussi extrêmement petites, il est naturel de se demander si, même à cette limite, le son ne cesse pas d'être perceptible, parce qu'il n'a plus alors assez d'intensité, ou bien si, en effet, il n'est pas donné à l'oreille humaine d'aller plus loin.

Pour résoudre cette difficulté, il fallait produire des sons par un procédé qui fût tel qu'on pût à volonté augmenter l'amplitude des oscillations, ou plus généralement la netteté des chocs produits contre l'air ambiant, et, en même temps, déterminer avec facilité et avec la plus grande exactitude, le nombre des oscillations ou des battemens produits contre l'air extérieur. Il m'a semblé qu'on pourrait atteindre complètement ce but

au moyen d'une roue animée d'un mouvement de rotation plus ou moins rapide, et dont la circonférence serait armée d'un nombre convenable de dents qui viendraient successivement frapper contre un corps mince, comme une carte ou une lame de bois léger, taillée en biseau, et reposant sur un support fixe. En effet, il était naturel de penser qu'on obtiendrait ainsi des sons dont le degré d'acuité ou de gravité dépendrait, de même que pour la syrène de M. Cagniard Latour, du plus ou moins grand nombre de chocs produits dans un temps donné; et, comme, dans cette disposition, on peut augmenter à volonté la netteté des chocs en augmentant le diamètre de la roue, le nombre des dents restant le même, il est clair qu'on devait pouvoir, au moyen de roues convenablement disposées, produire les sons les plus élevés de l'échelle musicale, sans que pour cela l'intensité même du son diminuât.

Mes premières expériences ont été faites sur une roue de laiton de 24 centimètres de diamètre, dont la circonférence portait 360 dents; les sons qu'elle faisait entendre s'élevaient ou s'abaissaient selon que la vitesse de rotation devenait plus ou moins grande; et, quoique ce premier appareil n'eût point de compteur, on parvenait assez facilement, avec le secours d'un chronomètre, à constater que les sons obtenus étaient toujours en rapport avec la vitesse de rotation. Ainsi, quand la vitesse était double, le son montait d'une octave; et, si l'on prenait sur le monocorde l'unisson du son produit par la roue, on reconnaissait que le nombre des chocs était justement le même que celui des oscillations doubles de la corde.

Les sons de ce petit appareil étaient fort purs lorsque le nombre des chocs n'excédait pas trois ou quatre mille par seconde, ce qui correspondait à six ou huit mille oscillations simples; puisque, comme pour la syrène, un choc et le silence qui le suit doivent être considérés comme une oscillation double. Passé ce terme, le son devenait faible, et perdait considérablement de sa netteté; en conséquence il était évident qu'il fallait, pour aller plus loin, opérer avec une roue d'un plus grand diamètre, mais sans augmenter beaucoup le nombre des dents, afin que, la vitesse de rotation étant égale, les chocs fussent plus détachés les uns des autres, vu le plus grand écartement des dents. J'ai donc substitué, à la roue de mon premier appareil, une nouvelle roue, également de laiton, mais de 48 centim. de diamètre, et dont la circonférence portait 400 dents. Alors j'ai observé qu'on en pouvait tirer des sons fort nets, même quand la vitesse de rotation était telle qu'il y avait dix mille chocs par seconde; au-delà de ce terme, le son perdait beaucoup de son intensité, et l'on cessait de pouvoir l'apprécier lorsqu'il résultait de 12 à 15,000 chocs par seconde.

Comme ce nombre ne dépassait pas encore celui auquel j'étais arrivé avec des verges animées d'un mouvement longitudinal, j'ai disposé un autre appareil dont la roue dentée, toujours en laiton, avait 82 centimètres de diamètre, et dont la circonférence était divisée en 720 dents : alors les sons étaient encore perceptibles, même lorsque le nombre des battemens était de 24,000 par seconde, ce qui correspondait à 48,000 oscillations simples; et, quoique l'intensité du son, qui était très-grande

lorsqu'il n'y avait que 12 à 15,000 chocs par seconde, commençât alors à baisser beaucoup, je ne puis pas dire à quel point le son serait devenu complètement inappréciable, parce que la roue que j'employais pour mettre la roue dentée en jeu n'était pas d'un diamètre assez grand pour que je pusse accroître davantage la vitesse de rotation.

Il est à remarquer que la faculté de percevoir des sons si élevés ne m'était pas particulière et qu'ils étaient perceptibles pour toutes les personnes qui ont assisté à mes expériences. Ainsi il n'est pas exact d'avancer, comme l'a fait Wollaston, que la limite au-delà de laquelle on ne peut plus percevoir des sons aigus est différente pour les divers individus; ce qui n'empêche pas que les faits observés par ce physicien si recommandable ne soient rigoureusement exacts; seulement ils doivent être expliqués d'une autre manière; c'est-à-dire qu'un son aigu, d'une intensité déterminée, peut être perçu par certaines personnes et ne l'être point par d'autres, non à cause du degré même de son acuité, mais à cause du degré de son intensité.

Il semble donc résulter, de ces expériences, que, si l'on continuait à augmenter le diamètre de la roue dentée et la vitesse de rotation sans changer le nombre des dents, on pourrait produire des sons qui seraient encore perceptibles, quoique résultant d'un nombre de chocs beaucoup plus grand que 24,000 par seconde; mais, pour le moment, il m'a été impossible de pousser ces recherches plus loin, à cause du prix élevé des machines qu'il faudrait faire construire.

On peut, par une expérience très-simple, constater

nettement le rôle que joue l'augmentation de diamètre dans ce genre de phénomène ; il suffit, pour cela, de faire usage d'une roue évidée, ayant un assez grand nombre de rais rectilignes, et à laquelle on fait produire des sons au moyen de chocs exercés contre les rais eux-mêmes. Si l'on place le corps choquant très-près du centre de la roue, on aura un son très-faible et sans pureté ; tandis que, si on le rapproche graduellement de la circonférence, le son augmentera d'intensité ; et il sera à son *maximum* de pureté et d'intensité lorsque le corps choquant sera arrivé à l'extrémité même des rais : résultat qui, au reste, est d'accord avec tout ce qu'on sait sur les causes de l'intensité du son.

Les nombres de chocs que j'ai obtenus avec une roue de 82 centimètres de diamètre étant déjà très-grands, et excédant de beaucoup les limites qui avaient été fixées pour les sons appréciables, il était indispensable, d'une part, d'avoir un moyen de mesurer exactement le nombre des tours de la roue dentée ; et, de l'autre, de s'assurer que le corps mince contre lequel les dents venaient frapper ne prenait pas lui-même un mouvement de vibration, pendant lequel il aurait pu, par exemple, ne frapper les dents que de deux en deux ou de trois en trois, etc.

Pour résoudre la première difficulté, on pouvait adapter un compteur à l'arbre de la roue ; mais ce moyen, dont j'ai d'abord fait usage, n'est pas d'un emploi facile lorsque la vitesse devient très-grande : il m'a paru préférable de déterminer le nombre des tours par le son d'une seconde roue dentée d'un moindre diamètre, portant un nombre de dents trente ou quarante fois moindre que celui des dents de la grande roue. Le son de cette

seconde roue étant beaucoup plus grave, il est très-facile de prendre son unisson sur un monocorde, et de calculer le nombre des vibrations produites; et enfin, ce nombre étant connu, d'en déduire celui des tours de la roue.

Quant à la seconde difficulté, c'est-à-dire, à la supposition que le corps mince pourrait sauter périodiquement un certain nombre de dents, on peut la résoudre de deux manières différentes. La première consiste à disposer, sur un même arbre, un certain nombre de roues dentées, de même diamètre et de même épaisseur, dont les nombres de dents soient dans des rapports simples, comme ceux des nombres de vibrations nécessaires pour obtenir quelques-uns des sons de la gamme, et à voir si, lorsque la vitesse de rotation est uniforme, l'accord qu'on obtient est effectivement celui qu'on avait en vue de produire. Ainsi, quatre roues, dont les nombres de dents étaient 200, 250, 300 et 400, et qui, par conséquent, devaient faire entendre l'accord parfait, ayant en effet donné cet accord, il était naturel d'en conclure que le corps mince qui frappait les dents n'en laissait passer aucune sans la choquer, d'autant plus qu'il était tenu de très-court entre les doigts, circonstance qui rendait à elle seule ses vibrations propres presque impossibles.

Le second procédé, qui est beaucoup plus simple, consiste à projeter perpendiculairement au plan de la roue, avec un tube d'un diamètre assez petit, un jet d'air contre les dents mêmes de la roue : il est clair qu'il doit résulter de cette disposition un effet analogue à celui de la syrène de M. Cagniard Latour, c'est-à-dire, qu'il doit se produire un son résultant du choc

périodique de l'air qui sort du tube, et qui va frapper l'air extérieur chaque fois que l'intervalle qui existe entre les dents découvre l'orifice même du petit tuyau. Le son obtenu doit donc être le même que celui qui résulte du choc des dents contre le corps mince; si cependant celui-ci ne laisse passer aucune dent sans la toucher. Or, l'expérience montre qu'en employant simultanément ces deux procédés, on obtient, de l'un et de l'autre, exactement le même son. Ainsi en même temps que le jeu de la syrène sert ici de moyen de vérification pour mes expériences, ces mêmes expériences deviennent la preuve la plus complète de l'exactitude de la théorie que M. Cagniard Latour a donnée de son ingénieux instrument.

La question de la limite au-delà de laquelle les sons aigus cessent d'être perceptibles, semble naturellement liée à la détermination du temps plus ou moins long pendant lequel il est nécessaire que des battemens ou chocs périodiques se reproduisent pour qu'on ait la sensation d'un son soutenu et comparable. En effet, il doit exister une sorte de dépendance entre le degré de sensibilité qui nous permet de percevoir des sons d'une acuité extrême, et celui que nous devons posséder pour percevoir des sons qui ne durent qu'un temps extrêmement court, puisque les sons aigus qui sont comparables doivent être considérés comme le résultat d'une suite de bruits ou de sons qui ne durent qu'un instant très-petit, et qui cependant produiraient isolément une impression sur l'organe de l'ouïe.

Les nouveaux moyens de production du son dont j'ai parlé plus haut se prêtaient d'une manière toute parti-

culière à l'examen de la question dont il s'agit : ainsi, supposons, par exemple, qu'on ait une roue armée de mille dents, et faisant un tour par seconde; si, après avoir noté le son, on retranche toutes les dents d'une demi-circonférence, il est clair que le son devra rester le même, puisque, dans une des demi-secondes, il y aura exactement le même nombre de chocs qu'avant ce retranchement; seulement le son devrait être suivi d'un silence d'une demi-seconde, si l'impression faite sur l'organe ne persistait pas après que la cause qui l'a produite a cessé d'agir. L'expérience prouve, en effet, que les choses se passent ainsi, c'est-à-dire qu'en retranchant un nombre plus ou moins considérable de dents, on obtient en général un son intermittent, mais qui occupe le même degré de l'échelle musicale que quand toutes les dents sont en place. Il s'agissait donc de rechercher combien on pourrait ainsi retrancher de dents sans que le son perdît les qualités qui le faisaient reconnaître. A cet effet, j'ai construit une roue dont toutes les dents pouvaient être enlevées et replacées à volonté, et j'ai disposé plusieurs autres appareils qui ne méritent pas une description particulière, mais qui, pour le résultat, atteignaient le même but que des roues à dents mobiles. Par leur moyen, j'ai reconnu que, quel que fût le nombre des dents et la vitesse de rotation de la roue, on pouvait les enlever toutes jusqu'à ce qu'il n'en restât plus que deux, et que le son, jusqu'à cette limite, jouissait exactement des mêmes propriétés, c'est-à-dire, occupait toujours le même degré de l'échelle musicale, et qu'il était toujours possible, en prêtant attention, d'en prendre l'unisson sur un instrument.

Il résulte de là, 1° que deux chocs ou battemens successifs suffisent pour constituer un son comparable, et que, par conséquent, il faut quatre vibrations simples pour donner le même résultat; 2° que l'intervalle de temps qui s'écoule entre les deux chocs détermine le degré d'acuité du son : ainsi, par exemple, deux chocs qui se produisent à un intervalle double donnent l'octave grave; à un intervalle trois fois moindre, la quinte aiguë de l'octave, et ainsi de suite; 3° enfin, que le temps pendant lequel un son doit durer pour être perçu dépend uniquement de l'intervalle qui existe entre deux des battemens périodiques qui le constituent; par conséquent, que ce temps est d'autant plus court que le son est plus aigu. Ainsi, comme nous avons trouvé plus haut que 20,000 oscillations simples ou 10,000 chocs par seconde engendraient des sons que l'oreille pouvait encore comparer, il s'ensuivrait que cet organe pourrait apprécier toutes les particularités d'un phénomène qui ne durerait qu'un cinq-millième de seconde; mais cette conséquence, qui semble d'abord rigoureuse, ne l'est peut-être qu'en apparence, parce qu'il pourrait arriver que l'ébranlement produit dans la dent qui a été choquée la dernière subsistât encore pendant un très-petit intervalle de temps après que la cause qui l'a engendré a cessé d'agir. Toutefois, il est à présumer que ce temps est extrêmement petit lorsque les corps qui se choquent ont, comme dans le cas actuel, des dimensions très-peu considérables, surtout en longueur.

Lorsqu'on ne laisse plus qu'une seule dent sur la circonférence de la roue, le choc unique qu'on obtient alors à chaque tour constitue toujours un son, mais qui, pour

d'acuité ou de gravité, n'a plus aucune liaison avec qu'on obtenait lorsqu'il y avait deux ou un plus nombre de dents : il est toujours le même, quelle oit la vitesse de rotation ; et l'on conçoit qu'il doit e ainsi puisqu'il résulte toujours du choc de deux l'un contre l'autre, et que ces corps ont les mêmes sions dans tous les cas. Il faut seulement remarque, si le nombre des tours de la roue est plus que 32 par seconde, le retour périodique du le la dent engendrera un son particulier et souqui sera d'autant plus aigu que le nombre même urs sera plus considérable.

seul choc produisant par lui-même un son ou un ppréciable, et, d'un autre côté, l'oreille pouvant, e nous l'avons fait voir plus haut, percevoir des ui résultent d'environ 24000 battemens par seconde, suivrait qu'un son ou bruit qui ne dure qu'un quatre millième de seconde est perceptible, quoique urs il ne soit plus comparable ; mais ici, comme l'heure, se présente la cause d'erreur qui prode la persistance du mouvement après le choc. fois, quoique ces résultats laissent encore quelque à désirer sous ce point de vue, néanmoins on peut der comme bien établi qu'un son ou un bruit qui re qu'une très-petite fraction de seconde peut être et même classé dans l'échelle musicale.

st nécessaire d'observer ici que la durée du phénoqui produit la sensation du son doit être distinguée soin de la durée même de cette sensation : [illegible] sait, et, que l'impression faite sur un organe persiste ue temps après que la cause qui l'a produite n'agit

plus ; ainsi, si l'on décrit une circonférence de cercle avec un petit charbon porté au rouge, tout le monde sait que, quand la vitesse de rotation est suffisante, on aperçoit une ligne circulaire de feu : il est naturel de penser que la persistance de sensation qui produit ce phénomène, par rapport à l'organe de la vue, doit s'observer aussi dans celui de l'ouïe. J'ai donc cherché à déterminer le temps pendant lequel la sensation se prolongeait après que la cause avait cessé d'agir, et les roues dentées semblaient offrir un moyen [illegible] de résoudre la question.

Supposons, en effet, q[illegible]ne roue étant animée d'une vitesse de rotation unif[illegible]t connue, on enlève une de ses dents, il est clair [illegible] devra en résulter une intermittence dans le son, si [illegible]sation ne persiste pas après la cessation d'action de la [illegible]se qui l'a produite ; et, si elle persiste pendant un tem[illegible]s plus ou moins long, on devra pouvoir le mesurer par le nombre des dents qu'il faudra enlever avant de sentir l'intermittence. A diverses reprises, j'ai tenté des expériences à ce sujet ; j'ai pu constater d'une manière non douteuse que l'impression durait quelque temps après que la cause n'agissait plus ; mais jusqu'ici il m'a été impossible d'arriver à des déterminations rigoureuses à cet égard, parce que, l'impression s'effaçant graduellement, on ne pouvait pas, quand elle était très-faible, prononcer si elle subsistait encore, ou si elle était complètement effacée : d'ailleurs, il m'a semblé que le degré de sensibilité de mon organe auditif n'était pas constamment le même ; car il m'est arrivé plusieurs fois, avant de pouvoir apprécier l'intermittence, d'enlever un bien plus grand nombre de dents que dans d'autres expériences que j'avais faites quelques heures ou quelques

jours auparavant. J'ai aussi remarqué que plusieurs personnes, qui ont assisté à mes expériences, portaient, sur le phénomène que nous observions en commun, des jugemens presque toujours différens des miens.

Il n'est pas douteux que, pour qu'un son soit soutenu, il faut que l'impression de chaque battement persiste, avec une certaine intensité, jusqu'à ce que l'impression du battement suivant soit produite; sans cela on entendrait séparément le bruit qui résulterait de chaque impulsion. Ainsi, si l'on imprime à une roue, armée d'un très-petit nombre de dents, un mouvement de rotation dont la vitesse, d'abord très-petite, va ensuite en croissant de plus en plus, d'abord les chocs produits contre le corps mince se distinguent isolément, et on n'observe point de son soutenu; ensuite on commence à distinguer un son, mais qui semble décousu, si l'on peut employer cette expression, et cet effet provient évidemment de ce que la fin de l'impression faite sur l'organe de l'ouïe, à l'occasion de chaque battement, commence à se lier à l'impression suivante; enfin, les chocs se succédant avec plus de rapidité, le son devient très-net, et il acquiert beaucoup d'intensité; mais cette intensité va en décroissant, et le son disparaît même entièrement lorsque la vitesse devient très-grande, sans doute parce qu'alors les chocs ne sont plus assez nettement prononcés. Il semble, en un mot, que, pour que nous ayons la sensation d'un son plein et soutenu, il est indispensable que les impressions faites sur l'organe de l'ouïe empiètent les unes sur les autres d'une certaine quantité. C'est là vraisemblablement la raison pour laquelle il faut que le diamètre des roues

aille en croissant, à mesure qu'on veut en tirer des sons plus aigus, puisque par là on ne fait que diminuer la durée de l'impression de chaque battement : par la raison contraire, il ne paraît pas douteux non plus que, si l'on trouvait un moyen de produire des battemens dont l'impression durât plus long-temps qu'un seizième de seconde, on pourrait percevoir des sons plus graves que ceux qui résultent de 30 ou 32 oscillations simples par seconde : mais ces diverses questions ne pouvant pas être traitées dans de simples Notes, je me propose d'en faire l'objet d'un Mémoire que j'aurai l'honneur de lire plus tard à l'Académie.

Je terminerai en faisant observer que les sons qu'on peut produire au moyen d'une roue dentée pourraient être employés avec avantage pour déterminer le nombre des tours des arbres d'un grand nombre de machines, ainsi que pour s'assurer de la régularité du mouvement: l'application de ce procédé est si facile que je crois inutile d'entrer dans aucun détail à ce sujet.

Nouvelles *Expériences sur les amandes amères, et sur l'huile volatile qu'elles fournissent.*

Par MM. Robiquet et Boutron-Charlard.

(Lues à l'Académie des Sciences, le 31 mai 1830.)

Les produits organiques sont en général si compliqués dans leur nature intime, que ce n'est qu'à force d'y revenir et d'y revenir encore qu'on parvient à en démêler

la véritable composition. Aussi voyons-nous qu'il suffit d'étudier de nouveau, et avec un peu d'attention, des corps de ce genre, pour y découvrir des choses inaperçues par ceux qui les ont précédemment examinés. Cette vérité nous est chaque jour mieux démontrée, car nous avons vu la bile, le sang, l'urine, le lait, l'opium, le quinquina et tant d'autres produits devenir tour-à-tour l'objet de nouvelles investigations, et, à chaque fois, des résultats inconnus et plus ou moins saillans sont venus attester l'utilité de ces reprises. Il ne faut donc point se lasser d'étudier ces sortes de corps; et, bien que la gloire qu'on en peut recueillir ne soit pas toujours proportionnée aux difficultés qu'on éprouve, nous n'en devons pas moins chercher à acquérir des idées nettes sur ces points intéressans de la science. C'est par un semblable motif que nous avons entrepris un nouvel examen de l'amande amère et de son huile essentielle. Ce singulier produit, qui a déjà été examiné tant de fois, est encore fort éloigné d'être bien connu, et nous ne doutons nullement que son étude approfondie ne nous eût conduits à des résultats d'une grande importance; mais, obligés d'interrompre notre travail, et ne pouvant prévoir à quelle époque il nous sera permis de le reprendre, nous nous sommes décidés à publier ce que nous avons fait pour faciliter à nos successeurs les moyens de pénétrer plus avant.

Il est résulté, de toutes les recherches qui ont été faites jusqu'alors sur l'huile volatile d'amandes amères, que ce produit remarquable se distingue particulièrement des autres huiles volatiles par la promptitude avec laquelle il absorbe l'oxigène, et surtout par la singulière propriété qu'il possède de se transformer tout-à-coup, et

par suite de cette oxigénation, en aiguilles cristallines incolores, qui sont acides et qui conservent leur caractère d'acidité, soit qu'on les soumette à l'action de la chaleur sèche, qui ne leur fait éprouver d'autre modification que de les sublimer en belles houppes blanches soyeuses, soit qu'on les traite par de l'eau bouillante, qui les dissout complètement, et les laisse se reproduire par le refroidissement.

On sait, en outre, que cette huile volatile a non-seulement l'odeur de l'acide prussique, mais qu'elle en contient, dans son état récent, une quantité notable, et que c'est très-probablement à la présence de cet acide qu'elle doit ses qualités vénéneuses, et que néanmoins elle peut conserver l'odeur d'acide prussique sans en retenir des traces sensibles. Enfin, on sait encore que cette huile volatile, traitée convenablement par les alcalis caustiques, fournit un produit cristallin particulier qui n'est ni acide ni alcalin, qui est soluble dans l'alcool et dans l'eau, et plus à chaud qu'à froid.

On conçoit qu'une des principales questions qui restaient à résoudre était celle relative à la nature de l'acide qui se forme par l'oxigénation de l'huile. Cet acide avait bien été obtenu, et ses principales propriétés décrites par l'un de nous; mais il restait à le nommer, inconvénient moindre, il faut en convenir, que de lui avoir donné un nom sans l'avoir obtenu, comme cela a eu lieu quelquefois.

Nous nous sommes donc occupés, d'abord, de cette détermination; mais à peine avions-nous reconnu l'identité de cet acide avec celui qu'on retire du benjoin, que nous apprîmes que ce résultat avait déjà été annoncé dans

les journaux allemands. En effet, nous nous sommes assurés que M. Stange, pharmacien à Bâle, avait publié en 1822, dans le *Recueil de Pharmacie* de Büchner, un Mémoire dans lequel il établit que les cristaux qui se forment spontanément dans l'huile essentielle d'amandes amères, et par suite du contact de l'air, ne sont autres que de l'acide benzoïque.

Ce premier point une fois éclairci, il nous restait à examiner si cet acide existait tout formé dans l'huile essentielle, ou s'il n'était que démasqué par l'oxigénation des principes qui lui étaient unis; mais nous avons été détournés de cette étude par une autre question non moins intéressante, et qui semblait devoir précéder: c'est celle relative à la préexistence de l'huile essentielle elle-même dans les amandes amères. Il paraissait d'autant plus important de s'occuper d'abord de cette question, qu'il était à présumer que sa solution amènerait quelques éclaircissemens sur la nature de cette prétendue essence. Or, l'un de nous avait déjà fait observer que l'huile volatile qu'on retire par la distillation des amandes amères ne devait pas y être toute formée, et il en apportait pour preuve la nullité d'odeur et de saveur de l'huile fixe qu'on extrait par simple expression de ces mêmes semences. Tout porte à croire que si ces deux produits coexistaient, ils se confondraient par la pression, puisque, une fois obtenus isolément, ils se combinent facilement l'un à l'autre, et que d'ailleurs nous connaissons plusieurs exemples semblables. On sait, en effet, que les semences des ombellifères fournissent, par simple expression, un produit qui contient tout à la fois de l'huile fixe et de l'huile volatile. Mais il en

est tout autrement pour les amandes amères, lorsqu'elles sont exemptes d'humidité; l'huile fixe qu'on en sépare mécaniquement est tout aussi insipide, tout aussi inodore que celle qu'on extrait des amandes douces. C'est un fait qui a été bien constaté par M. Planche, et qui se trouve confirmé par la pratique journalière des parfumeurs qui fabriquent tout à la fois, avec les amandes amères, de l'huile fixe qu'ils vendent comme huile d'amandes douces, parce qu'elle en a tous les caractères, et de la pâte d'amandes qu'ils font avec leur résidu ou tourteau.

Il est cependant vrai de dire que, dans quelques circonstances, l'huile fixe prend l'odeur et le goût des amandes amères. M. Planche en avait attribué la principale cause à l'action de la chaleur; car il suffit, selon cet habile praticien, d'exprimer des amandes amères entre des plaques chaudes, pour que l'huile fixe contracte l'odeur d'amande amère; mais MM. Henry et Guibourt ont démontré depuis que ce changement ne pouvait avoir lieu que sous l'influence de l'humidité.

Telles étaient les notions acquises, et qui nous ont servi de point de départ. Notre premier soin a été d'en reconnaître l'exactitude, et nous avons vu qu'en effet, lorsque les amandes amères sont déjà un peu anciennes, et par conséquent bien sèches, l'huile fixe qu'on en obtient par simple expression n'a aucune odeur, et qu'il en est de même pour le résidu, soit qu'on le laisse en tourteau, soit qu'on le réduise en poudre, et que rien ne peut faire développer l'arome dans l'huile, tandis qu'il suffit d'humecter le résidu pour qu'il dégage immédiatement une odeur prussique des plus prononcées.

Ainsi, point de doute, l'huile essentielle ou ses élémens restent dans le son d'amandes, et ne s'écoulent pas avec l'huile fixe par la compression.

Supposant d'abord, d'après les faits observés, que cette prétendue huile essentielle résultait de la combinaison d'un principe particulier avec une certaine proportion d'eau, nous avons tenté différens moyens d'extraire ce principe sans l'intervention de l'humidité, et nous avons employé tour-à-tour l'éther et l'alcool très-déflegmés. Ces divers traitemens nous ont conduits à des résultats assez curieux pour mériter de fixer l'attention.

Action de l'éther sur les amandes.

L'éther, auquel nous avons eu recours en premier lieu, n'a eu d'autre action que d'éliminer les dernières parties d'huile fixe que la pression n'avait pu soustraire (1). Ce

(1) L'appareil dont nous nous servions pour cette extraction remplissait parfaitement le but que nous nous étions proposé. C'était un bocal à col droit d'une pinte environ, garni d'un bouchon de liége, dans lequel s'engageait perpendiculairement l'extrémité effilée d'une allonge en verre, et cette allonge était elle-même munie, à son orifice supérieur, d'un bouchon bien ajusté. Enfin, un bouchon de cristal avait été descendu dans l'intérieur de la douille de l'allonge, et adapté de manière à faire obstacle sans s'opposer complètement à l'écoulement des liquides. Cet appareil étant ainsi établi, nous introduisions dans l'allonge du son d'amandes réduit en poudre fine; nous en mettions environ jusqu'aux deux tiers de la capacité du vase, puis nous versions assez

traitement terminé, nous avons fait sécher le son à l'air, et la teinture a été évaporée en vases clos à la chaleur du bain-marie. Ces deux produits, savoir, le son lavé par l'éther et l'huile obtenue par ce lavage étaient tout aussi inodores l'un que l'autre ; mais ce nouveau résidu, délayé avec de l'eau, développait autant d'odeur qu'auparavant. Il est donc évident que l'éther ne touche pas aux principes qui peuvent contribuer à l'odeur. Jusque-là rien de surprenant ; mais ce qui a lieu d'étonner, c'est que, si on humecte le son d'amandes lavé à l'éther et séché à l'air, et qu'on le traite une seconde fois par l'éther, ce deuxième lavage fournit, par évaporation au bain-marie, un produit qui contient de l'huile essentielle d'amandes amères : ainsi nul doute que l'eau soit indispensable à la formation de cette essence.

---

d'éther pour que la poudre s'en trouve recouverte de deux travers de doigt à peu près. Le bouchon de l'allonge était ensuite adapté, et on le recouvrait lui-même de plusieurs bandes de papier joseph collé, afin de s'opposer autant que possible à l'évaporation de l'éther. Peu à peu l'éther s'infiltrait dans la poudre, celle-ci se décolorait couche par couche, et l'huile était pour ainsi dire refoulée vers la partie inférieure, de telle sorte que les premières portions de liquide qui s'écoulaient dans le bocal n'étaient pour ainsi dire que de l'huile fixe pure, reconnaissable à sa consistance et à sa couleur ; tandis que, vers la fin, l'éther descendait tout aussi fluide et tout aussi incolore que celui qu'on avait employé. On conçoit que, par ce moyen, le son d'amandes devait être complètement privé de l'huile fixe qu'il avait pu retenir.

Action de l'alcool.

Si, au lieu de traiter, comme nous venons de l'indiquer, le premier résidu du lavage éthéré, on le soumet, à diverses reprises, à l'action directe de l'alcool concentré et bouillant, on obtient, après quatre décoctions successives, tout ce que ce véhicule peut enlever aux amandes, et on remarque que la première teinture laisse déposer par refroidissement quelques petits cristaux opaques, mamelonnés, et qui sont formés d'aiguilles très-courtes, disposées en rayons concentriques. On détache ces cristaux, qui sont ordinairement appliqués sur les parois du vase, et on les réunit sur un petit filtre. D'un autre côté, on verse les quatre teintures alcooliques dans une même cornue, et on distille pour recueillir l'alcool. La concentration doit être poussée, mais avec beaucoup de ménagement, jusqu'à ce que le résidu ait acquis la consistance de sirop. Alors on laisse refroidir, puis on transvase ce résidu dans une longue éprouvette faite avec un gros tube bouché par une de ses extrémités. On verse par-dessus ce résidu cinq à six fois son volume d'éther rectifié, on bouche l'orifice ouvert du tube avec un bouchon de liége, et on agite fortement pendant quelques instans; après quoi, on abandonne le tout jusqu'au lendemain, en ayant soin, bien entendu, de placer le tube dans une position verticale. On voit s'établir par le repos trois couches bien distinctes : la première et la plus fluide est un peu colorée en jaune; celle qui lui succède est d'un blanc mat et d'une consistance demi-solide; la troisième est transparente, de couleur ambrée et de consistance visqueuse. On sépare facilement la

réactifs n'y font pas découvrir la moindre trace d'acide prussique, ni autre. Il est donc très-certain que l'alcool enlève ou détruit, sinon la totalité, du moins une partie des élémens de l'huile essentielle. Pour nous assurer cependant si le résidu alcoolique contenait quelque principe qui pût contribuer à cette prompte création d'acide prussique qui, dans les circonstances ordinaires, se forme aussitôt qu'on humecte le tourteau, nous avons traité une portion de ce résidu par de l'eau distillée froide, et, après quelques heures de macération, nous avons obtenu, à l'aide du filtre, un liquide limpide, jaunâtre, de saveur fade, moussant beaucoup par l'agitation et se coagulant par la chaleur. Toutes ces propriétés se retrouvent dans les amandes douces, et M. Boullay les a dès long-temps signalées dans un Mémoire publié dans le tome VII du *Journal de Pharmacie*. Nous remarquerons seulement, en passant, que cette coagulation, qu'on a attribuée à de l'albumine végétale, présente quelques caractères qui sembleraient dériver d'un autre corps, et cela s'observe surtout lorsqu'on fait cette expérience avec du son d'amandes entièrement privé d'huile fixe par l'éther, puis traité par l'alcool. Il arrive, dans ce cas, que le lavage aqueux, soumis à l'action de la chaleur, se trouble, prend de la consistance, mais qu'il ne se coagule pas, quand bien même on pousserait jusqu'à une ébullition soutenue. Si on laisse refroidir, la consistance augmente, et on obtient un tout homogène aussi solide que de l'empois. Mais, en faisant chauffer de nouveau, la masse acquiert un peu de liquidité, puis elle reprend encore la même consistance par le refroidissement, et il est possible de

reproduire plusieurs fois ces mêmes phénomènes par des alternatives de température. Nous n'avons pas ouï dire que l'albumine ordinaire présentât rien de semblable. Au reste, pour ne point nous détourner de notre objet principal, nous n'insisterons pas davantage; et, revenant à notre lavage aqueux, nous dirons que, quand la coagulation ne s'en opère pas de suite, au moyen de la chaleur, quelques jours de repos suffisent pour en séparer un liquide abondant qui ne fournit par l'évaporation qu'une espèce de gomme ordinaire. Ainsi nous n'avons trouvé dans ce résidu rien d'assez remarquable pour mériter une attention spéciale.

Huile volatile d'amandes amères ; son étude et son examen.

Après avoir terminé cette espèce d'examen préliminaire, uniquement destiné à établir quelques jalons, nous sommes revenus à notre objet principal, qui était l'étude de l'huile essentielle; mais, ne voulant opérer que sur des produits bien purs, nous avons dû nous occuper des moyens d'obtenir aisément cette huile. Or, on sait que rien n'est plus difficile, avec les appareils ordinaires, parce que le son d'amandes délayé dans l'eau forme un tel magma, et le liquide prend une telle viscosité qu'il est presque impossible de soutenir l'ébullition pendant quelques instans sans qu'il y ait boursoufflement ou adhésion aux parois, et par conséquent décomposition. Parmi les divers moyens auxquels nous avons eu recours, celui qui nous a présenté le plus

l'avantages est l'emploi de la vapeur (1). Si, en effet, on fractionne les produits que l'on obtient par ce moyen, on voit que les premiers contiennent plus d'huile, et que l'eau qui surnage est limpide, tandis que, à une époque plus avancée de la distillation, l'huile est en moindre proportion, et cependant l'eau devient très-laiteuse; enfin on ne recueille plus d'huile, et le liquide redevient transparent. Si on examine successivement ces trois produits, on reconnaît qu'ils sont sans influence sur les papiers de tournesol bleu et rouge.

---

(1) Nous avons fait construire un appareil particulier, composé :

1°. D'une petite chaudière à vapeur;

2°. D'un alambic ordinaire, dont la cucurbite est garnie, vers sa partie inférieure et à quelque distance du fond, d'un gros tuyau disposé en croix, et qui est perforé à sa surface supérieure d'un grand nombre de petits trous. Ce tuyau, bouché par trois de ses extrémités, à sa quatrième qui traverse la partie latérale de la cucurbite pour venir s'adapter à la chaudière à vapeur;

3°: Au côté opposé et à la partie la plus inférieure de la cucurbite est ajusté un robinet destiné à rejeter l'eau de condensation;

4°. Le bain-marie de cet alambic, au lieu d'être à parois pleines, comme d'habitude, est construit en fil de laiton étamé et soutenu par quelques bandes de cuivre également étamées;

5°. Le chapiteau et le serpentin sont construits à la manière ordinaire.

Le fourneau de la chaudière à vapeur étant mis à proximité convenable de l'alambic, et la chaudière remplie d'eau, on

C'est donc à tort que M. Vogel a dit que l'eau distillée d'amandes amères était acide; elle ne manifeste ce caractère que par suite de quelque altération. L'odeur des premiers produits est si vive et si pénétrante, qu'elle rappelle plutôt le montant du cyanogène que l'odeur douce de l'acide prussique; et ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que, si l'on fait, sous ce rapport, un examen comparatif des trois produits par les sels de fer, on reconnaît non-seulement que le composé cyanique contenu dans cette eau va toujours en diminuant à mesure que la distillation avance; mais que ce composé, quel qu'il soit, doit plutôt contenir du cyanogène que de l'acide hydrocyanique, puisque les précipités qu'on obtient, même avec les persels de fer, sont d'abord d'un jaune-rougeâtre, et que ce n'est que par suite de leur

---

ajuste les deux appareils ensemble, et on commence immédiatement à chauffer la chaudière, puis on délaie le son d'amandes avec une quantité suffisante d'eau pour en faire une pâte. Pour rendre cette pâte moins compacte, on lui ajoute quelques poignées de paille hachée menue, puis on divise cette pâte par petites masses de la grosseur d'une noix, qu'on jette à mesure dans le bain-marie. On a soin de placer perpendiculairement au centre de ce vase un rouleau en bois, qu'on enlève lorsque le bain-marie est plein. Il en résulte un espace vide qui forme cheminée, et qui permet à la vapeur de pénétrer partout. Enfin, on achève de monter l'alambic et on lutte toutes les jointures. Il est bon, surtout en hiver, de recouvrir l'alambic de quelques étoffes de laine, afin de prévenir un trop prompt refroidissement. Tout étant ainsi disposé, on augmente le feu sous la chaudière, afin de porter l'eau à l'ébullition.

exposition à l'air qu'ils deviennent verts, et enfin bleus. Il est bien entendu que nous ne parlons pas de la couleur des précipités au moment où on vient de les déterminer par un alcali, mais seulement après qu'ils ont été repris par un excès d'acide hydrochlorique. Il est encore une autre observation à faire, c'est que, si on mélange, à peu près à parties égales, l'eau distillée laiteuse avec celle qui est transparente, le tout reste limpide. Il y a donc, dans ce premier produit, un corps qui contribue à la solubilité de l'huile essentielle; et, comme ce premier produit contient plus du composé cyanique dont nous venons de faire mention, il est probable que c'est à lui qu'est due cette propriété. Ce qu'il y a de certain, c'est que cette eau transparente contient beaucoup plus d'huile que l'eau laiteuse qui vient ensuite, et elle en renferme en si grande quantité que, en la rectifiant, on double presque le produit (1).

M. Vogel conseille l'emploi de l'eau de baryte pour faciliter l'extraction de l'huile volatile d'amandes amères, et il est à présumer que ce qui l'a guidé dans cette idée,

(1) Cette observation nous a conduits à adopter la méthode suivante : lorsque nous avons recueilli une provision suffisante d'huile essentielle et d'eau distillée, nous réunissons le tout dans la cucurbite d'un alambic, et, en quelques minutes, nous séparons par la distillation toute l'huile essentielle contenue; car elle est tellement volatile, qu'elle abandonne immédiatement l'eau pour passer entièrement avec les premières onces du produit. Ce serait inutilement qu'on continuerait l'opération, ce qui vient après ne contient plus rien. En procédant ainsi, on obtient environ $\frac{1}{80}$ d'huile essentielle.

c'est la persuasion où il était que l'eau distillée des amandes amères était acide; mais il est important de savoir que, en ayant ainsi recours aux alcalis, on élimine ce composé cyanique dont nous avons fait mention, et que par conséquent l'essence ne possède plus toutes ses propriétés primitives, surtout relativement à son action sur l'économie animale. Il y a plus, c'est que cette soustraction du composé cyanique diminue d'autant la proportion de l'huile. Il y a donc tout avantage à suivre la méthode que nous venons d'indiquer. Cependant il pourrait être utile, dans quelques circonstances, de rectifier cette huile sur des alcalis, et ce serait principalement lorsqu'on la destine à servir d'aromate, parce qu'alors elle offrirait moins de danger dans son emploi. Cette observation est d'autant plus opportune que maintenant on fait, sous ce rapport, une très-grande consommation de cette huile; car c'est, on peut le dire, un parfum qui est presque devenu de mode, surtout pour les savons de toilette.

Une fois maîtres d'un bon procédé pour la préparation de cette huile, et certains de l'obtenir parfaitement pure, nous avons repris son étude sous un autre point de vue. Etant d'abord assurés que, récente, elle était parfaitement neutre, nous nous sommes particulièrement appliqués à rechercher si l'acide benzoïque y était tout formé, ou si elle n'en renfermait que les élémens; nous pensons avoir été assez heureux pour jeter quelque jour sur cette intéressante question, et on pourra en juger par les expériences suivantes.

Un des moyens qui nous paraissaient les plus susceptibles d'atteindre le but que nous nous proposions était

de déterminer si l'oxigénation de l'essence donnait lieu, pour le résidu solide, à une augmentation ou à une perte de poids ; car, puisqu'il ne reste après l'oxigénation que de l'acide benzoïque, il ne peut arriver que, de deux choses l'une, ou l'huile tout entière se convertit par l'oxigénation en acide benzoïque, ou bien cette oxigénation a pour effet de démasquer l'acide, en transformant le corps, qui le saturait, en produits volatils qui disparaissent. Cette expérience, qui semble des plus simples, ne laisse cependant pas que de présenter de grandes difficultés, en raison de la volatilité de l'essence et de l'acide qui se développe. Toutes les fois, en effet, qu'on met cette essence en contact avec de l'air ou de l'oxigène, et dans des appareils clos, on voit les parois intérieures se couvrir de petits cristaux d'acide benzoïque, dont les uns sont implantés par une de leurs extrémités, et se détachent en paillettes brillantes, et les autres groupés de manière à former une espèce d'enduit ou croûte cristalline, qu'on ne saurait détacher sans éprouver une perte considérable. Ainsi il est de toute impossibilité d'ajouter foi aux résultats qu'on obtiendrait par cette méthode. Nous sommes cependant parvenus à obvier en grande partie au grave inconvénient qui s'y rattache, en mettant l'essence dans une petite ampoule à fond plat, surmontée d'un long col étroit, et plaçant ce petit vase, après en avoir pris le poids exact au-dessus du mercure, sous une cloche remplie d'oxigène. En procédant ainsi, nous avons obtenu une légère augmentation de poids ; mais nous n'avons fait cette expérience qu'une seule fois, et nous n'oserions pas répondre de son exactitude.

Peu satisfaits de ce résultat, nous avons eu recours au chlore sec, pensant, d'après les idées du jour, que, si l'acide était tout formé, il s'y trouvait probablement saturé par un hydrogène carboné, et qu'alors nous obtiendrions de l'hydrocarbure de chlore, et que l'acide benzoïque serait mis à nu. Nous avons donc disposé un appareil pour faire passer un courant de chlore sec à la surface d'une certaine quantité d'essence qui avait été maintenue plusieurs jours dans le vide sec. Nous crûmes d'abord que les choses se passaient conformément à nos prévisions, parce que nous ne tardâmes point à voir surgir, du fond du liquide, une foule de cristaux prismatiques qui se maintinrent pendant toute la durée de l'opération, bien qu'elle eût été prolongée fort au-delà du besoin. Nous prîmes ces cristaux pour de l'acide benzoïque; mais, lorsque l'expérience fut achevée et l'appareil démonté, nous eûmes bientôt reconnu notre erreur. Le liquide, qui surnageait et qui avait acquis une couleur citrine, répandait dans l'air des vapeurs très-piquantes qui irritaient fortement les yeux, et dont l'odeur rappelait les composés du chlore et d'acide hydrocyanique. Ce liquide s'unissait facilement à l'eau; et, lorsqu'on soumettait ce mélange à l'ébullition, il se dégageait beaucoup d'acide hydrochlorique, et on voyait se précipiter par refroidissement de belles lames cristallisées, disposées en longs plumasseaux, qui tous partaient de la surface du liquide et s'épanouissaient vers le fond. Ces cristaux, recueillis sur un filtre, puis dissous dans l'eau distillée, et convenablement purifiés, nous ont présenté tous les caractères de l'acide obtenu par l'oxigénation de l'huile.

Ayant examiné, d'un autre côté, les cristaux qui s'étaient formés spontanément pendant le trajet du chlore, nous nous assurâmes qu'ils n'avaient aucune analogie avec le précédent acide. En effet, ces cristaux, après avoir été successivement comprimés entre plusieurs doubles de papier joseph, répandaient une odeur suave et particulière. Ils ne se dissolvaient pas sensiblement dans l'eau, même bouillante; tandis que l'alcool chaud les dissolvait presque en toute proportion, et que par le refroidissement il se déposait des cristaux prismatiques assez volumineux, d'un blanc mat, dont l'odeur et la saveur étaient à peu près nulles, mais qui, exposés à une douce chaleur, se liquéfiaient comme une huile, ne se volatilisaient pas, et répandaient, lorsqu'on les projetait sur un charbon ardent, une forte odeur d'aubépine. Ces cristaux, qui étaient parfaitement neutres, nous ont présenté quelque similitude avec ceux dont la potasse caustique détermine la formation dans l'essence elle-même. Nous devons avouer cependant que nous n'avons pas poussé nos recherches fort loin à cet égard.

Cette expérience nous paraît bien propre à démontrer que l'acide benzoïque ne préexiste pas dans l'essence d'amandes amères; et qu'il n'est qu'une conséquence de son oxigénation. Ainsi, à notre avis, il y aurait dans cette essence une espèce de radical benzoïque. Cette manière de voir serait tout-à-fait conforme à l'opinion dès long-temps émise par l'un de nous, relativement aux éthers du deuxième genre : opinion qui consiste à ne point admettre les acides comme tout formés dans ces sortes de composés. Au reste, comme notre intention bien formelle était, non pas d'appuyer ou de combattre

telle ou telle opinion, mais uniquement de reconnaître la vérité, nous avons fait de nouvelles tentatives pour acquérir, à cet égard, des notions plus exactes. Ainsi, dans l'espoir que les alcalis caustiques pourraient nous donner quelques résultats tranchés, nous avons fait l'expérience suivante, à laquelle nous avons donné tout le soin dont nous sommes capables.

15 grammes de potasse caustique pure furent introduits dans un petit flacon à l'émeri ; puis on ajouta de l'eau distillée de manière à remplir environ les $\frac{2}{3}$ de la capacité du vase qui pouvait contenir tout au plus 60 grammes. La solution étant faite et refroidie, nous introduisîmes dans le même flacon, et au moyen d'une très-petite pipette, 5 grammes d'essence pure qui vinrent nager à la surface de la solution alcaline ; puis nous achevâmes de remplir le flacon avec de l'eau pure qui, comme on le sait, est plus légère que l'essence. Il en résultait que celle-ci formait une couche intermédiaire entre les deux autres liquides, et que c'était l'eau qui débordait dans le goulot, parce que nous en avions mis assez pour cela, afin de chasser totalement l'air. Dans cet état de choses, le bouchon fut introduit en déplaçant la quantité d'eau nécessaire, et on prit toutes les précautions pour le bien assujettir. Cela fait, on agita fortement pendant quelques minutes. L'eau et la solution alcaline se réunirent ; mais le moindre repos suffit pour que l'essence vienne se replacer à la surface. On eut soin, pour prévenir l'introduction de l'air, de tenir le flacon renversé, et le goulot plongé dans l'eau, quand on ne l'agitait pas. Après deux ou trois jours de réaction, on remarqua de petites paillettes cristallines qui nageaient

dans le liquide inférieur, et on vit que par l'agitation ces paillettes se réunissaient à l'huile qui surnageait; mais, au bout de quelques heures, il s'en formait de nouvelles, et, au bout d'une quinzaine de jours, ces paillettes étaient tellement multipliées que l'huile avait perdu toute sa fluidité. Cette expérience fut continuée pendant plus d'un mois, et chaque jour on agitait le flacon un grand nombre de fois, et on ne mit fin à cette manœuvre que quand on s'aperçut que toute l'huile était solidifiée, et encore le flacon ne fut-il ouvert que plusieurs jours après.

Lorsque enfin on voulut connaître les résultats, on versa le tout sur un petit filtre, et on satura immédiatement, avec de l'acide hydrochlorique, le liquide qui s'écoulait. A notre grand étonnement, il ne se produisit pas le plus léger dépôt, et notre surprise s'accrut encore en voyant que les paillettes cristallines qui étaient restées sur le filtre se délayaient dans l'eau qu'on instillait pour les laver, et qu'il en résultait une solution laiteuse. Ces paillettes formaient donc une espèce de savonule. La solution laiteuse étant distillée, nous avons recueilli quelques gouttes d'une essence qui n'avait presque plus d'odeur.

Cette nouvelle expérience nous semble bien confirmative de la précédente; car tout porte à croire, selon nous, que, si l'acide eût préexisté, nous l'eussions retrouvé dans la potasse, comme cela arrive quand on traite l'essence, au contact de l'air, par le même agent, quoique employé dans un degré bien moindre de concentration, mais, à la vérité, aidé par l'action de la chaleur. Il suffit de faire bouillir pendant quelques instans de

l'essence d'amandes amères avec une solution de potasse, pour obtenir, au moment de la saturation, un abondant précipité d'acide benzoïque.

Ayant acquis, sur ce point, une conviction aussi grande que le comporte ce genre de recherches, nous avons voulu nous assurer si d'autres moyens d'oxigénation produiraient le même effet que ceux auxquels nous avions eu recours : en conséquence, nous avons traité à chaud quelques grammes d'essence par l'acide nitrique employé au degré ordinaire de concentration. La réaction fut assez vive, et elle se manifesta par un fort dégagement de vapeurs nitreuses. Nous obtînmes, par suite de ce traitement, un acide semblable au précédent, et qui, purifié, représentait plus de la moitié du poids de l'essence employée.

Tous ces faits marchent bien d'accord, et il ne nous semble pas possible qu'on puisse révoquer en doute la non-préexistence de l'acide benzoïque.

Nous en étions à ce point de nos essais, lorsque nous eûmes connaissance du nouveau travail de M. Liebig sur l'acide de l'urine des herbivores, et nous nous empressâmes de nous assurer si notre acide, qui tirait également son origine d'une substance azotée, contenait lui-même de l'azote ; mais nous n'en retrouvâmes aucune trace ; et d'ailleurs, malgré toute la déférence qu'on doit aux opinions de M. Liebig, nous devons avouer que rien ne nous paraît moins prouvé que l'existence de son acide hippurique comme corps *sui generis*. Nous avons recueilli, dans le cours de notre pratique, tant et tant de ces anomalies présentées par des combinaisons organiques, que nous ne sommes nullement disposés à croire

que l'acide benzoïque obtenu de l'urine des herbivores se forme par l'action de la chaleur. Nous demeurons convaincus, au contraire, de sa préexistence dans l'urine, et l'intéressante découverte de Fourcroy et Vauquelin nous semble devoir conserver toute sa valeur.

M. Liebig, après avoir reconnu que l'acide sulfurique et l'acide hippurique, chauffés ensemble, donnaient naissance à de l'acide benzoïque, en tire une conclusion toute favorable à la non-préexistence de l'acide benzoïque dans l'acide hippurique. Nous avouons que cette démonstration ne nous a pas paru rigoureuse; car que devrait-il arriver, si une substance organique, plus altérable que l'acide benzoïque, s'y trouvait unie, et qu'on traitât ce mélange par de l'acide sulfurique? Précisément ce qui arrive avec l'acide hippurique. D'ailleurs il est à présumer que M. Liebig n'a pas lui-même acquis une grande conviction à cet égard, puisqu'il convient, dans l'alinéa suivant, qu'on peut regarder l'acide hippurique comme une combinaison d'acide benzoïque et d'une substance organique inconnue; et, en cela, nous sommes entièrement de son avis. Ne serait-il pas bien étonnant, en effet, que trois agens aussi distincts que la chaleur, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, convertissent l'acide hippurique en acide benzoïque, si celui-ci n'y était pas tout formé. Ainsi les preuves apportées par M. Liebig ne nous paraissent pas suffisantes pour établir que nos premiers maîtres ont fait erreur, et il nous permettra sans doute de défendre leurs droits, jusqu'à ce que de nouvelles expériences viennent plus positivement prononcer sur cette question.

Amygdaline; ses propriétés.

Après nous être assurés, par tous les moyens qui étaient en notre pouvoir, que l'acide benzoïque n'était pas tout formé dans l'essence d'amandes amères, nous n'avions plus à rechercher ce corps dans les amandes elles-mêmes, mais bien à tâcher d'y découvrir le produit qui pouvait contribuer à la création de l'acide; et comme, parmi tous les produits que nous avions extraits, aucun n'avait autant fixé, sous ce rapport, notre attention que la matière blanche et cristalline dont nous avons fait mention, nous fûmes tout naturellement entraînés à l'examiner de plus près, et de cette étude sont résultées quelques observations qui nous ont paru mériter de l'intérêt. Voici en quoi elles consistent principalement.

Déjà nous avons dit que cette substance remarquable développait d'abord une saveur sucrée, qui se trouvait bientôt suivie d'un arrière-goût d'amertume, et qui rappelait parfaitement la saveur des amandes amères. Or, il est à observer que cette même saveur se retrouve aussi dans l'eau distillée et dans l'essence d'amandes amères. Il devenait donc assez probable que notre matière cristalline n'était point étrangère à ces propriétés, et cependant elle est parfaitement inodore. Elle ne jouit d'aucune volatilité, soit seule, soit mélangée avec les différens agens qui sembleraient pouvoir y développer ce caractère, si elle en était susceptible.

Lorsqu'on la chauffe dans un petit tube, elle se tuméfie, répand d'abord une odeur de caramel; mais, vers la fin de la calcination, on y distingue celle de



l'aubépine. Cette substance nous a paru tout-à-fait inaltérable au contact de l'air ; elle résiste parfaitement à l'action du chlore, lorsqu'ils sont secs l'un et l'autre, du moins aucun changement extérieur ne se manifeste ; mais si on fait intervenir un peu d'humidité, alors on remarque une sorte de tuméfaction ; et si on reprend le résidu par une plus grande quantité d'eau, il y demeure insoluble ; le tout se réunit en une masse blanche, sèche, inodore et friable comme une résine. L'alcool n'en dissout aucune portion.

Lorsqu'on fait chauffer cette substance avec une solution de potasse caustique, il se dégage, comme nous l'avons indiqué précédemment, une odeur vive et franche d'alcali volatil, et la solution n'offre aucune trace d'acide prussique. On n'en précipite rien par la saturation, et il ne nous a pas paru qu'il se formât aucun acide par suite de cette réaction. Cependant nous n'oserions pas le garantir, et c'est une expérience à revoir sous ce rapport. Tout ce que nous pouvons affirmer, c'est que cette substance contient de l'azote ; car, en mêmes circonstances, elle fournit constamment de l'ammoniaque, quelque degré de purification qu'on lui ait fait subir.

Action de l'acide nitrique sur l'amygdaline.

L'acide nitrique est l'unique agent qui nous ait paru susceptible d'établir quelque rapport entre cette substance et l'essence d'amandes amères. En effet, comme celle-ci fournit, par suite de ce traitement, un acide qui nous a présenté les caractères de l'acide benzoïque, à la vérité ; on en obtient une moindre proportion et

proportion, nous avons prié deux de nos collègues et de nos amis, MM. Henry fils et Plisson, qui depuis long-temps s'occupent des moyens de perfectionner l'analyse élémentaire des substances organiques, de vouloir bien déterminer les proportions de celle-ci, et voici quels ont été leurs résultats :

Carbone...	58,5616	ou	Carbone...	19 atom.
Hydrogène.	7,0857		Hydrogène.	28
Azote.....	3,6288		Azote.....	1
Oxigène...	30,7238		Oxigène..	7
	99,9999.			

Nous avons été d'autant plus étonnés de trouver une aussi petite proportion d'azote, que la quantité d'alcali volatil qui se dégage par la réaction de la potasse caustique sur cette substance semblait en annoncer bien davantage. Mais enfin cette analyse, répétée plusieurs fois, a toujours fourni les mêmes résultats ; et la grande habitude que nos collègues ont acquise dans ce genre d'expériences ne nous permet pas d'élever le moindre doute sur leur exactitude. Néanmoins, malgré tous les perfectionnemens qu'on a pu apporter, nos moyens d'analyse sont-ils assez certains pour qu'on puisse bien y compter? D'ailleurs l'azote lui-même est-il assez bien connu pour oser affirmer que les propriétés qui le distinguent pour nous ne l'abandonnent jamais? Et ne le voyons-nous pas disparaître dans la fermentation sans que nous puissions en retrouver trace? Il est encore une autre observation assez curieuse, et qui mérite de trouver place ici : c'est que, dans la fabrication de l'acide ben-

zoïque, nous avons été frappés mainte et mainte fois de l'odeur d'acide prussique qui se dégage, surtout quand on ouvre les appareils où se fait la sublimation de cet acide. Ce phénomène n'est pas constant, mais il se manifeste assez fréquemment. Si maintenant on fait attention que l'acide benzoïque tire, en d'autres circonstances, son origine de substances azotées, comme de l'acide hippurique de M. Liebig, d'essences d'amandes amères et de laurier-cerise (1), ne deviendra-t-il pas assez probable que l'acide benzoïque lui-même doit en contenir, et que si nous ne l'y retrouvons pas, c'est que les moyens nous manquent, ou qu'il y est en très-petite proportion. Au reste, nous sommes fort éloignés d'ajouter à ces conjectures plus d'importance qu'elles n'en méritent réellement, et nous ne les consignons ici que pour éveiller l'attention de ceux qui se livrent à ce genre de recherches.

CONCLUSIONS.

En dernière analyse, nous pensons avoir suffisamment démontré :

1°. Que l'huile volatile d'amandes amères ne préexiste pas dans le fruit, et que l'eau est essentielle à sa formation ;

2°. Que l'acide benzoïque ne préexiste pas non plus dans l'huile volatile, et que l'oxigène est indispensable à son développement ;

---

(1) L'huile de laurier-cerise et celle d'amandes amères paraissent être de la même nature ; elles possèdent des propriétés semblables.

3°. Que les amandes amères contiennent un principe particulier qui est azoté, qui paraît être l'unique cause de l'amertume des amandes, et un des élémens composés de l'huile essentielle (1).

Mémoire *pour servir à l'histoire des bromures*

Par M. Berthemot.

(Présenté à l'Institut.)

Dans les différentes recherches qui ont été faites sur les combinaisons du brome, on remarque que M. Balard, auteur de sa découverte, a déjà fait connaître ou annoncé plusieurs bromures métalliques, et que M. Sérullas a aussi décrit la réaction de ce corps sur l'antimoine, l'arsenic et le bismuth; mais l'étude de ces composés n'ayant point encore reçu toute son extension, malgré les observations importantes de ces chimistes, j'ai essayé d'entreprendre quelques expériences à cet égard, que je vais présenter à l'Académie, présumant qu'elles méritent peut-être un peu d'attention. Ayant observé que l'action du brome en général sur les métaux que j'ai examinés était nulle à froid, j'ai eu recours à la chaleur, soit en

(1) Comme il est probable que cette substance jouit de quelques propriétés médicamenteuses assez tranchées, nous avons prié un de nos plus habiles médecins d'en faire l'essai sous ce rapport, et nous ferons connaître plus tard les résultats qu'on obtiendra.

faisant chauffer le métal dans la vapeur du brome, soit en faisant arriver la vapeur de brome sur le métal suffisamment chauffé.

Le second moyen dont je me suis servi pour arriver à ces sortes de combinaisons a été de mettre du brome et le métal avec de l'eau, et d'aider la réaction par la chaleur, suivant que cela devenait nécessaire.

Enfin, j'ai fait réagir l'acide hydrobromique sur les oxides métalliques et quelques-uns de leurs sels.

J'ai suivi, dans l'examen de ces composés, l'ordre électrochimique.

Bromure de chrome.

L'action du brome sur le chrome n'a lieu qu'au rouge-brun. Pour la produire, on introduit, dans un tube fermé à la lampe par un bout, du chrome réduit en poudre, sur lequel on fait tomber quelques gouttes de brome. On bouche ensuite l'orifice du tube avec une plaque de liége maintenue en appuyant le doigt, et on chauffe. Le brome se réduit en vapeur, et tend à s'échapper; mais, après quelques instans, le chrome, arrivant au degré de chaleur nécessaire, l'absorbe en devenant incandescent, et forme au fond du tube une masse agglomérée d'un gris verdâtre, qui, broyée et mise à bouillir dans l'eau, lui communique une couleur verte.

La solution du bromure de chrome est verte, et devient brunâtre par sa concentration. Sa saveur est sucrée et astringente. Le bromure de chrome est déliquescent et difficilement cristallisable. Exposé au feu, d'abord il se dessèche en donnant de l'acide hydrobromique: arrivé au rouge-brun, on aperçoit quelques

vapeurs de brome, et, par une augmentation de chaleur, il est totalement décomposé, après toutefois avoir été tenu au rouge-blanc pendant assez long-temps dans un tube de verre luté. Le résidu qui se trouve au fond du tube a une couleur vert-brunâtre; et, de nouveau chauffé au rouge-brun, il ne l'absorbe pas. La couleur de ce résidu et cette non-absorption du brome me portent à penser que c'est de l'oxide de chrome. Il n'en serait donc pas de ce bromure de chrôme comme du chlorure, qui, d'après M. Vauquelin, se réduit en chrome métallique par sa décomposition à une chaleur rouge en vase clos. D'autres moyens s'offrent encore pour la préparation du bromure de chrome, et sont moins dispendieux que celui indiqué ci-dessus et plus faciles à exécuter, soit en saturant l'acide hydrobromique par le carbonate, ou l'oxide de chrome hydraté, ou bien encore par la double décomposition de l'acide hydrobromique et de l'acide chromique. En faisant cette opération dans un petit matras, il y a du brome mis à nu qui vient se condenser après les parois; et, en évaporant à siccité pour volatiliser tout le brome et l'acide hydrobromique en excès, puis faisant redissoudre le résidu, on a une solution d'un beau vert; d'où l'on voit que l'acide chromique a été aussi décomposé en perdant de son oxigène, qui a produit de l'eau avec l'hydrogène, d'abord uni au brome dans l'acide hydrobromique employé.

L'acide hydrobromique opère aussi la décomposition de plusieurs chromates, surtout par l'addition d'un peu d'alcool.

Bromure de cuivre.

Le cuivre avec le brome présente les mêmes phénomènes qu'avec le chlore.

En introduisant dans un petit matras un morceau de bromure de cuivre roulé en spirale, et assez mince, avec du brome, puis bouchant et chauffant, dès que le cuivre arrive au rouge-brun, tout-à-coup il devient incandescent en absorbant la vapeur du brome. Il y a une très-vive production de chaleur, avec bouillonnement; et si, à cet instant, on fait tomber du brome dans le matras, il est absorbé à mesure, jusqu'à ce que tout le métal ait disparu : alors on a au fond du vase du bromure de cuivre, qui se prend en une masse d'un gris verdâtre par le refroidissement, et qui, brisée, offre dans son intérieur un aspect cristallin.

Le bromure de cuivre en plaques minces est translucide. Il est totalement insoluble dans l'eau.

L'acide hydrochlorique le dissout sans le décomposer. L'acide acétique n'a aucune action sur lui, ni même l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Exposé au feu dans un tube, on peut le chauffer fortement sans le décomposer; tandis qu'au contact de l'air, dans un creuset, il se volatilise en vapeurs qui colorent la flamme en vert, et il reste dans le creuset de l'oxide de cuivre.

Pour analyser ce bromure, j'ai employé l'acide nitrique, qui le décompose très-bien. Une quantité déterminée, réduite en poudre, a été introduite dans un tube fermé à la lampe, préalablement desséché et exactement taré. On a versé sur cette poudre, à plusieurs reprises,

quelques gouttes d'acide nitrique, et aidé chaque fois la réaction par la chaleur. Tout le brome s'est volatilisé, et le nitrate formé a été décomposé ensuite en chauffant suffisamment. Le deutoxide de cuivre obtenu a donné une quantité de cuivre qui conduit à établir la formule suivante :

$$Cu + Br.$$

Expérience.		Calcul.			
Cuivre.	44,70	Cuivre.	44,72	1 at. cuivre	395,695
Brome.	55,30	Brome.	55,28	1 at. brome	489,150.
	100,00		100,00		884,845.

L'ammoniaque dissout aussi le bromure de cuivre, et donne lieu à un sel de cuivre et d'ammoniaque susceptible de cristalliser, et que je me propose d'examiner dans un travail à part.

Deuto-bromure de cuivre.

Le deutoxide de cuivre se dissout dans l'acide hydrobromique, soit à l'état d'hydrate, soit qu'il provienne de sa décomposition par le feu d'un deuto-sel de cuivre.

La solution de ce bromure est verte ; par la concentration, elle devient brun-marron : évaporée jusqu'à pellicule, il s'y forme par le refroidissement un dépôt qui est comme cristallin. Cependant je l'ai obtenu sous la forme d'aiguilles jaunes-verdâtres, dans des liqueurs abandonnées à elles-mêmes. Il paraît donc que ce bromure cristallise difficilement : ce qui tient sans doute à son extrême déliquescence. En l'évaporant à sec, par le

refroidissement, il prend une couleur d'un gris métallique, semblable à la plombagine.

A une chaleur inférieure à celle du rouge-brun, le deuto-bromure de cuivre perd une portion de brome, et passe à l'état de proto-bromure.

Bromure d'urane.

En faisant bouillir l'urane avec du brome et de l'eau, il en résulte un bromure d'urane. Les liqueurs filtrées paraissent incolores et deviennent jaunes par la concentration; et, quand elles sont suffisamment évaporées, elles cristallisent par le refroidissement. L'acide hydrobromique dissout le deutoxide d'urane, et forme encore ce bromure.

Les cristaux de bromure d'urane font des aiguilles aplaties de couleur jaune, très-déliquescentes et d'une saveur styptique. Ce bromure, en se desséchant au feu, prend une couleur orangée : en élevant la température, il se dégage de l'acide hydrobromique; et, si elle est poussée jusqu'au rouge pendant quelque temps, on a des vapeurs de brome qui s'échappent, et de l'oxide d'urane qui reste dans le tube où l'on opère.

En versant de l'ammoniaque dans sa solution, il se précipite du deutoxide d'urane.

Bromure de cadmium.

A froid, l'action est nulle entre le cadmium et le brome. A chaud, la combinaison a lieu lorsqu'on fait arriver la vapeur de brome sur le cadmium chauffé presque au rouge. Il en résulte tout de suite une vapeur

blanchâtre de bromure de cadmium, qui vient se sublimer sur les parois du tube.

On l'obtient encore en chauffant du brome et du cadmium avec de l'eau dans un petit matras : il y a aussitôt production de chaleur, avec bouillonnement du liquide, et, après quelques instans, on a une liqueur incolore tenant en dissolution le brome. Le bromure de cadmium est très-soluble dans l'eau ; et, lorsqu'elle en est suffisamment saturée à chaud, elle laisse déposer par le refroidissement de longues aiguilles prismatiques blanches qui s'effleurissent facilement à l'air.

Ce bromure, soumis à la chaleur, perd son eau de cristallisation, dans laquelle il se refond, se dessèche ensuite pour se liquéfier de nouveau ; et, si l'on augmente le feu de façon à l'amener presque au rouge, il se sublime aussitôt sous forme de paillettes arrondies, d'un blanc nacré, qui s'attachent aux parois du vase. Il se volatilise ainsi en entier.

Ce bromure se dissout dans l'alcool et l'éther, dans l'acide acétique concentré et dans l'acide hydrochlorique, sans éprouver d'altération. L'ammoniaque le dissout aussi très-facilement. Analysé par l'acide nitrique, il a donné la formule suivante :

$$Cd + Br^2.$$

Expérience.		Calcul.			
Cadmium.	41,47	Cadmium.	41,60	1 at. cadmium.	696,767
Brome...	58,53	Brome....	58,40	2 at. brome...	978,300.
	100,00		100,00		1675,067.

Bromure de zinc.

On obtient le bromure de zinc en faisant arriver le brome en vapeur sur le zinc chauffé au rouge. Les deux

corps disparaissent, et sont remplacés par un liquide incolore qui est le bromure de zinc fondu.

Le zinc, le brome et l'eau, simplement agités ensemble, produisent aussi ce bromure avec développement considérable de chaleur. La solution qui en résulte est incolore; évaporée jusqu'à pellicule, elle se prend en une masse cristallisée par le refroidissement; et, si on laisse cette masse exposée à l'air humide, elle redevient liquide.

Ce bromure a une saveur sucrée et astringente, comme celle des composés de zinc solubles. Il est très-déliquescent et presque incristallisable. Il se dessèche au feu, se refond ensuite, à une température rouge, en un liquide incolore, et se sublime sous forme de vapeurs blanches.

L'alcool et l'éther le dissolvent : il en est de même des acides acétique et hydrochlorique, ainsi que de l'ammoniaque.

Décomposé par l'acide nitrique, le résultat conduit à la formule suivante :

$$Zn + Br^2.$$

Expérience.		Théorie.			
Zinc...	29,25	Zinc...	29,19	1at. zinc...	403,226
Brome.	70,75	Brome.	70,81	2at. brome.	978,300.
	100,00		100,00		1381,526.

Bromure de nickel.

La limaille de nickel, exposée au rouge-brun à la vapeur du brome, l'absorbe en prenant une couleur brunâtre. Lorsque l'on chauffe davantage cette combinaison, elle prend l'aspect de l'or mussif; et, si la

chaleur est poussée au rouge-blanc, ce bromure se sublime en partie, après les parois du tube, en paillettes jaunâtres, ressemblant assez à du mica. A cette température, il éprouve un commencement de décomposition.

L'eau, le brome et le nickel, mis à bouillir ensemble, donnent aussi ce bromure. La liqueur a une couleur verte; par la concentration, elle devient brunâtre, et, évaporée à pellicule, cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un blanc sale et très-déliquescentes. La solution de bromure de nickel, au bout de quelque temps d'exposition à l'air, laisse déposer quelques flocons d'oxide de nickel; en la desséchant, il reste un bromure rougeâtre, qui se liquéfie bientôt s'il reste exposé à l'air humide.

Le bromure qui a été sublimé se dissout dans l'eau bien moins promptement que l'autre.

L'alcool, l'éther, l'acide hydrochlorique et l'ammoniaque le dissolvent.

Chauffé au rouge-blanc avec le contact de l'air, il se décompose; le brome se dégage, et il reste de l'oxide de nickel.

Analysé par l'acide nitrique, il donne la formule suivante :

$$Ni + Br^2.$$

Expérience.		Calcul.			
Nickel.	27,09	Nickel.	27,43	1at. nickel.	369,675
Brome.	72,91	Brome.	72,57	2at. brome.	978,300.
	100,00		100,00		1347,975.

Bromure de cobalt.

Le cobalt, chauffé dans la vapeur de brome, s'y combine au rouge-brun, et l'on a un bromure de couleur verte. Aussitôt qu'il est uni en contact avec l'eau, il s'y dissout et la colore en rose. Cette dissolution devient rouge-violet par la concentration, et, enfin desséchée, le bromure repasse au vert. Le cobalt et le brome, par leur ébullition dans l'eau, offrent aussi ce bromure, que l'on obtient encore par la dissolution de l'oxide de cobalt dans l'acide hydrobromique. Le bromure de cobalt est très-déliquescent; car, à peine est-il exposé à l'air, qu'il s'empare de son humidité et redevient liquide. Chauffé fortement dans un tube, il se liquéfie au rouge-blanc, et n'éprouve qu'une légère décomposition.

L'ammoniaque le décompose : un excès d'alcali dissout le précipité qui s'est d'abord formé.

Soumis à l'analyse, il a donné le résultat suivant :

$$Co + Br^2.$$

Expérience.		Théorie.			
Cobalt.	27,43	Cobalt.	27,38	1at. cobalt.	368,991
Brome.	72,57	Brome.	72,62	2at. brome.	978,300.
	100,00		100,00		1347,291.

Bromure de fer.

L'action du brome sur le fer est nulle à froid ; mais, dès qu'on fait arriver la vapeur de brome sur le fer chauffé au rouge, la combinaison a lieu. La limaille de fer s'agglomère et devient grisâtre : à sa surface, on aperçoit du bromure de fer sous forme de petites écailles jaunes d'or, et ainsi qu'après les parois du tube.

Le fer, l'eau et le brome donnent aussi le bromure de fer. Il se fait une réaction semblable à celle que l'on observe pour l'iode dans la même circonstance ; et, en évaporant à sec la dissolution qui provient de cette combinaison, on obtient un résidu rougeâtre de bromure.

Ce bromure, chauffé, se fond, perd l'eau qu'il contient, se dessèche ; et, si alors on le réduit en poudre et qu'on l'introduise dans un tube, on observe que, en élevant la température au rouge, il se volatilise, comme je viens de le dire plus haut. Si l'on chauffe davantage, la partie attachée au fond du tube éprouve un commencement de liquéfaction, et se décompose un peu en donnant quelques vapeurs de brome.

Analysé par l'acide nitrique, il a donné la formule suivante :

Expérience.		Calcul.			
Fer...	26,04	Fer...	25,75	1at. fer....	339,213
Brome.	73,96	Brome.	74,25	2at. brome.	978,300.
	100,00		100,00		1317,513.

Bromure de manganèse.

Le manganèse, réduit en poudre et chauffé avec du brome, s'y combine et forme une masse fondue de couleur blanchâtre légèrement rosée.

Il s'unit aussi au brome, comme le fer, par l'intermède de l'eau ; mais l'action n'est pas aussi vive, et il faut aider cette opération par la chaleur pour qu'elle s'achève. On filtre ensuite la liqueur, on l'évapore jusqu'à pellicule, et par le refroidissement elle donne de petites aiguilles cristallines, ou des houppes qui semblent former de petites feuilles blanchâtres.

Ces cristaux sont très-déliquescens et ont une saveur piquante. A la chaleur, ils se fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, se dessèchent ensuite pour se liquéfier de nouveau au rouge-blanc : à cette température, ils se décomposent entièrement au contact de l'air, en donnant du brome et de l'oxide de manganèse. On peut encore se procurer ce bromure très-facilement par la dissolution du carbonate dans l'acide hydrobromique.

Bromure de cérium.

L'oxide de cérium se dissout dans l'acide hydrobromique, et de là résulte un liquide incolore qui évaporé à siccité, laisse dégager de l'acide hydrobromique, se ramollit ensuite en consistance visqueuse pour se dessécher de nouveau. Si, à cette époque, on le soumet au rouge-blanc dans un tube de verre pendant un quart d'heure ou une demi-heure environ, on aperçoit des vapeurs presque insensibles de brome ; mais, à cette température, il n'est pas en entier décomposé ; il passe à l'état d'oxide-bromure, qui est insoluble dans l'eau, et on y reconnaît la présence du brome par quelques gouttes d'acide nitrique. Ce bromure est incristallisable et très-déliquescent.

Bromure de zirconium.

L'oxide de zirconium se dissout en totalité dans l'acide hydrobromique. Cette dissolution, évaporée en consistance presque sirupeuse, abandonnée à cristalliser, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux grenus dont je n'ai pas distingué la forme.

Ce bromure a une saveur piquante et styptique. Décomposé au feu, il produit de l'acide hydrobromique et de l'oxide de zirconium.

Bromure de glucinium.

L'oxide de glucinium donne, avec l'acide hydrobromique dans lequel il se dissout entièrement, un bromure liquide qui, évaporé jusqu'à consistance visqueuse, a été abandonné à cristalliser. Ce n'est qu'après long-temps que j'y ai remarqué quelques cristaux très-petits, qui semblaient se rapprocher de la forme cubique, et qui étaient très-déliquescens. La saveur du bromure de glucinium est sucrée. Il se comporte au feu comme celui de zirconium.

Bromure d'aluminium.

L'alumine hydratée se dissout aussi dans l'acide hydrobromique. Le bromure qui en résulte cristallise en petites houppes dont les aiguilles sont très-courtes. Il est très-déliquescent, d'une saveur styptique, et se décompose au feu comme les deux précédens.

Bromure de strontium.

On obtient ce bromure par la saturation de l'acide hydrobromique avec le carbonate de strontiane, jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager de l'acide carbonique. On filtre alors la solution; et, lorsqu'elle est suffisamment concentrée en se refroidissant, elle cristallise: les cristaux du bromure de strontium ont la forme de longues aiguilles prismatiques, s'effleurissant assez prompte-

ment à l'air sec, et, comme les sels de strontiane, colorent la flamme en rouge. Exposé au feu dans un tube de verre, ce bromure se fond sans se décomposer.

On peut obtenir de la même manière le bromure de calcium, qui cristallise en aiguilles soyeuses.

Les diverses expériences ci-dessus font connaître quinze composés de brome, dont neuf provenant de l'action directe du brome sur les métaux par la voie sèche ou par l'intermède de l'eau : ce sont les bromures de chrome, de cuivre, d'urane, de cadmium, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse.

Tous ces bromures sont solubles dans l'eau, excepté le proto-bromure de cuivre. Six sont cristallisables plus ou moins facilement : ceux de chrome, de cuivre (deuto-bromure), d'urane, de cadmium, de nickel et de manganèse.

Cinq sont volatils, ceux de cuivre (proto-bromure), de cadmium, de zinc, de nickel et de fer (les deux derniers seulement en partie).

Les bromures décomposables par le feu sont : ceux de chrome, d'urane, de nickel, de cobalt et de fer. Avec le contact de l'air, ils se changent en brome et oxide métallique; tandis que en vase clos ils supportent la chaleur rouge assez long-temps sans que la décomposition se fasse bien et en entier.

Il en est qui se dissolvent dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré, l'acide hydrochlorique et l'ammoniaque : ce sont ceux de cadmium, de zinc, de nickel et de cobalt.

Le bromure de cuivre n'est point décomposé par

l'acide sulfurique, même bouillant. Il est soluble dans l'ammoniaque, en donnant un sel qui paraît susceptible de cristalliser. On peut aussi se procurer ces bromures par l'action de l'acide hydrobromique sur les carbonates ou oxides métalliques. C'est ce procédé qui a servi à la préparation des bromures suivans :

Ceux de cérium, de zirconium, de glucinium, d'aluminium et de strontium.

Tous sont solubles dans l'eau, et cristallisent plus ou moins facilement, excepté celui de cérium qui est incristallisable.

Ils donnent, par leur décomposition au feu, de l'acide hydrobromique et l'oxide du métal dont ils sont formés. Celui de cérium cependant passe à l'état d'oxide-bromure : après avoir laissé dégager de l'acide hydrobromique, il a besoin d'une chaleur plus élevée pour être décomposé.

PROGRAMME *des prix proposés par l'Académie royale des Sciences pour les années* 1831 *et* 1832.

GRAND PRIX DE MATHÉMATIQUES,

Pour 1832.

Les explications plus ou moins ingénieuses que les physiciens ont données du phénomène de la grêle laissent encore beaucoup à désirer. L'Académie a pensé que cette question pourrait aujourd'hui être étudiée avec

succès ; que les connaissances exactes qu'on a déjà acquises sur le rayonnement de la chaleur, sur la température de l'atmosphère à différentes élévations, sur le froid qu'engendre l'évaporation, sur l'électricité, etc., etc., conduiront peut-être à une solution complète de cet important problème météorologique. Les concurrens sont invités à se bien pénétrer des vues de l'Académie : ce qu'elle demande, c'est une théorie appuyée sur des expériences positives, sur des observations variées, faites, s'il est possible, dans les régions même où naît la grêle, et qui puisse remplacer les aperçus vagues dont on a été forcé de se contenter jusqu'ici. En traitant de la formation des grêlons, quant à leur constitution physique, quant à l'énorme volume qu'ils acquièrent quelquefois, quant aux saisons de l'année et aux époques du jour dans lesquelles on les observe ordinairement, il sera donc indispensable de suivre les conséquences de la théorie qu'on aura adoptée jusqu'aux applications numériques, soit que cette théorie mette seulement en oeuvre les propriétés déjà connues de la chaleur et de l'électricité, soit qu'elle se fonde sur des propriétés nouvelles, résultant d'expériences incontestables.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*. Les Mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 1er mars 1832.

Ce terme est de rigueur.

GRAND PRIX DE MATHÉMATIQUES,

Pour 1832.

L'Académie avait proposé le sujet suivant pour le prix de mathématiques qu'elle devait adjuger en 1830 :

Examiner dans ses détails le phénomène de la résistance des fluides, en déterminant avec soin, par des expériences exactes, les pressions que supportent séparément un grand nombre de points convenablement choisis sur les parties antérieures, latérales et postérieures d'un corps, lorsqu'il est exposé au choc de ce fluide en mouvement, et lorsqu'il se meut dans le même fluide en repos; mesurer la vitesse de l'eau en divers points des filets qui avoisinent le corps; construire sur les données de l'observation les courbes que forment ces filets; déterminer le point où commence leur déviation en avant du corps; enfin établir, s'il est possible, sur les résultats de ces expériences, des formules empiriques, que l'on comparera ensuite avec l'ensemble des expériences faites antérieurement sur le même sujet.

L'Académie n'a pu décerner ce prix à aucune des pièces qui ont été envoyées au concours de cette année, mais elle a accordé une mention honorable au Mémoire n° 1, ayant pour épigraphe : *La loi de continuité est peut-être la plus générale de toutes les lois de la nature.*

L'auteur s'est empressé de reconnaître qu'il n'avait pu encore satisfaire pleinement à la question, mais il a présenté une suite d'expériences très-ingénieuses qui pourront, par de nouveaux efforts, conduire à des résultats importans.

La question est remise au concours. Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs*. Il sera décerné dans la séance publique du mois de juin 1832.

Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 1er mars 1832.

Ce terme est de rigueur.

GRAND PRIX DES SCIENCES NATURELLES,

Pour 1831.

L'Académie a remis, l'année dernière, pour la troisième fois, au concours le sujet suivant :

Faire connaître, par des recherches anatomiques et à l'aide de figures exactes, l'ordre dans lequel s'opère le développement des vaisseaux, ainsi que les principaux changemens qu'éprouvent en général les organes destinés à la circulation du sang chez les animaux vertébrés, avant et après leur naissance, et dans les diverses époques de leur vie.

Pour indiquer l'importance que l'Académie doit mettre à la solution de cette question, il suffira de rappeler les faits suivans :

On a suivi le développement des vaisseaux veineux et artériels dans les œufs des oiseaux fécondés et soumis à l'incubation : on a décrit l'ordre successif dans lequel ces canaux se manifestent, les révolutions que subissent les uns en s'oblitérant, les autres en se produisant en même temps que les organes destinés à la respiration et aux diverses sécrétions.

On a reconnu aussi que, chez les embryons des mammifères, l'arrangement des parties destinées à la circulation est modifié par des dispositions transitoires qui s'effacent presque complètement dans l'âge adulte ; que,

dans cette classe d'animaux, le foie, les poumons et d'autres organes encore se développant plus ou moins tardivement, et variant suivant les âges, et même d'après la manière de vivre de quelques espèces, chacune de ces circonstances avait nécessité un tout autre mode de circulation.

Ces modifications ont été surtout reconnues et appréciées dans ces derniers temps chez quelques reptiles, comme les batraciens, dont l'existence et l'organisation avec telle ou telle forme pouvaient se prolonger ou s'abréger, sous l'influence de certaines conditions qui entraînent la permanence ou l'oblitération des organes destinés à leurs modes successifs de respiration et de circulation.

On a même annoncé tout récemment avoir retrouvé des traces de changemens analogues dans les embryons des animaux à sang chaud.

Enfin, on a peu de notions sur les faits que pourra offrir à la science l'organisation des poissons étudiés sous les rapports que demande le programme.

En appliquant donc à une ou à plusieurs espèces de chacune des classes établies parmi les animaux vertébrés les recherches que l'Académie sollicite, les concurrens fourniront des faits précieux pour la science de l'organisation.

Le prix accordé à l'auteur du meilleur Mémoire sur ce sujet, sera une médaille d'or de la valeur de *quatre mille francs*, qui sera décernée dans la séance publique du mois de juin de l'année 1831.

Les Mémoires, écrits en français ou en latin, devront être remis au secrétariat de l'Institut avant le 1er janvier

de la même année. Les concurrens se soumettront d'ailleurs à toutes les conditions exigées, savoir : d'adresser, franc de port, leur Mémoire avec une épigraphe répétée sur une enveloppe cachetée qui contiendra leur nom, et de faire l'abandon de leur manuscrit, dont ils auront cependant la liberté de faire prendre des copies.

Prix *fondé par M.* Alhumbert, *pour* 1831.

Feu M. Alhumbert ayant légué une rente annuelle pour être employée aux progrès des sciences et des arts, le roi a autorisé l'Académie des Sciences et celle des Beaux-Arts à décerner ce prix alternativement chaque année.

L'Académie avait proposé la question suivante :

Exposer d'une manière complète, et avec des figures, les changemens qu'éprouvent le squelette et les muscles des grenouilles et des salamandres dans les différentes époques de leur vie.

Aucun Mémoire n'ayant été couronné, l'Académie soumet de nouveau la même question aux recherches des anatomistes; elle a cru devoir prolonger le temps accordé aux concurrens, et réunir en un seul prix les arrérages du legs de M. Alhumbert. On expose ici quelques-uns des motifs qui peuvent exciter le zèle et le talent de l'observation dans ces sortes de recherches.

Tous les animaux qui ont des vertèbres éprouvent, pendant la durée de leur existence, des changemens notables dans leur configuration et dans la plupart de leurs organes destinés aux sensations, aux mouvemens, à la nutrition, à la circulation, à la respiration ; mais

ces transformations ont lieu le plus souvent lorsqu'ils sont encore renfermés dans l'œuf, et alors leur état de mollesse et la difficulté de les observer apportent de grands obstacles aux recherches.

Parmi ces animaux à vertèbres, un ordre entier de la classe des reptiles, celui qui comprend les grenouilles et les salamandres, présente un mode de développemens analogue, mais beaucoup plus curieux et plus facile à suivre, parce qu'il s'opère assez lentement et sous nos yeux. C'est une sorte de métamorphose plus ou moins analogue à celle qu'éprouvent les insectes. L'animal qui sort de la coque molle, déposée dans l'eau où son germe a été fécondé après la ponte, se trouve dans le cas de tous les poissons. Forcé de vivre dans un milieu liquide, il y respire par des branchies; il s'y meut à l'aide d'une longue échine, comprimée en une seule nageoire verticale que meuvent des muscles latéraux, et tout son squelette est approprié à ce genre de vie. Les organes des sens sont situés, disposés, autrement qu'ils ne le seront par la suite; car la bouche, les viscères auront une autre position, d'autres formes, des dimensions tout-à-fait différentes. A une époque déterminée du développement, l'animal change successivement de formes, d'habitudes, de genre de vie; d'aquatique qu'il était, il devient aérien; car ses appareils respiratoires, qui font partie du squelette, sont tout-à-fait modifiés dans leurs pièces mécaniques, et dans les faisceaux de fibres musculaires destinés à les mouvoir. L'animal perd souvent sa queue de poisson, ainsi que les muscles qui la faisaient agir comme une rame. Il prend des membres articulés, composés de pièces osseuses que l'on voit se former, se régé-

nérer même à volonté, ainsi que les autres organes destinés à produire un mode de locomotion tout-à-fait différent.

L'animal, sans cesser d'être lui, a tout-à-fait changé de forme, d'organisation, de facultés, de mœurs. Il offre donc, par une réunion de circonstances les plus heureuses, une sorte d'expérience toute faite, pour nous apprendre comment un poisson forcé de vivre dans l'eau, d'y respirer et de s'y mouvoir, pourra devenir un quadrupède aérien, dont les sens, les habitudes, la manière de vivre, et surtout (et c'est le seul point sur lequel l'Académie demandera des détails) comment le mécanisme des mouvemens a pu changer d'une manière si notable; car, sous ce rapport, un même animal nous offre deux organisations diverses et successives pendant lesquelles on peut observer une désorganisation partielle et une sur-organisation.

D'après ces considérations, l'Académie propose au concours un prix de 1500 francs, lequel sera décerné, dans la séance publique du mois de juin 1831, au meilleur Mémoire sur la question suivante :

Déterminer, à l'aide d'observations, et démontrer, par des préparations anatomiques et des dessins exacts, les modifications que présentent, dans leur squelette et dans leurs muscles, les reptiles batraciens, tels que les grenouilles et les salamandres, en passant de l'état de larve à celui d'animal parfait.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *quinze cents francs*.

Les Mémoires devront être remis au secrétariat de

l'Institut, avant le 1er avril 1831 : les noms des auteurs dans des billets cachetés, comme à l'ordinaire.

Le terme est de rigueur.

PRIX D'ASTRONOMIE,

Fondé par M. *de Lalande.*

La médaille fondée par M. de Lalande, pour être donnée annuellement à la personne qui, en France ou ailleurs (les membres de l'Institut exceptés), aura fait l'observation la plus intéressante, ou le Mémoire le plus utile aux progrès de l'astronomie, sera décernée dans la séance publique du premier lundi de juin 1831.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *six cent trente-cinq francs*.

PRIX DE PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE,

Fondé par M. *de Montyon.*

Feu M. le baron de Montyon a offert une somme à l'Académie des Sciences, avec l'intention que le revenu fût affecté à un prix de physiologie expérimentale à décerner chaque année ; et le roi ayant autorisé cette fondation par une ordonnance en date du 22 juillet 1818,

L'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt-quinze francs*, à l'ouvrage imprimé, ou manuscrit, qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique du premier lundide juin 1831.

PRIX DE MÉCANIQUE,

Fondé par M. *de Montyon*.

M. de Montyon a offert une rente sur l'état, pour la fondation d'un prix annuel, autorisé par une ordonnance royale du 29 septembre 1819, en faveur de celui qui, au jugement de l'Académie royale des Sciences, s'en sera rendu le plus digne, en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *cinq cents francs*. Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils, devront être envoyés franc de port au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1831.

PRIX DIVERS DU LEGS MONTYON.

Conformément au testament de feu M. le baron Auget de Montyon, et aux ordonnances royales du 29 juillet 1821, du 2 juin 1824, et du 23 août 1829, il sera décerné un ou plusieurs prix aux auteurs des ouvrages ou des découvertes qui seront jugés les plus utiles à l'art de guérir, et à ceux qui auront trouvé les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.

L'Académie a jugé nécessaire de faire remarquer que les prix dont il s'agit ont expressément pour objet des découvertes et inventions propres à perfectionner la médecine ou la chirurgie, ou qui diminueraient autant que possible les dangers des diverses professions ou arts mécaniques.

Les pièces admises au concours n'auront droit aux prix qu'autant qu'elles contiendront une découverte parfaitement déterminée.

Si la pièce a été produite par l'auteur, il devra indiquer la partie de son travail où cette découverte se trouve exprimée : dans tous les cas, la commission chargée de l'examen du concours, fera connaître que c'est à la découverte dont il s'agit que le prix est donné.

Les sommes qui seront mises à la disposition des auteurs des découvertes ou des ouvrages couronnés, ne peuvent être indiquées d'avance avec précision, parce que le nombre des prix n'est pas déterminé ; mais les libéralités du fondateur et les ordres du roi ont donné à l'Académie les moyens d'élever ces prix à une valeur considérable ; en sorte que les auteurs soient dédommagés des expériences ou recherches dispendieuses qu'ils auraient entreprises, et reçoivent des récompenses proportionnées aux services qu'ils auraient rendus, soit en prévenant ou diminuant beaucoup l'insalubrité de certaines professions, soit en perfectionnant les sciences médicales.

Conformément à ladite ordonnance du 23 août, il sera aussi décerné des prix aux meilleurs résultats des recherches entreprises, d'après les questions proposées par l'Académie, conformément aux vues du fondateur, et cette année elle propose les deux questions suivantes.

QUESTION DE MÉDECINE.

Déterminer quelles sont les altérations physiques et chimiques des organes et des fluides, dans les maladies désignées sous le nom de fièvres continues ?

Quels sont les rapports qui existent entre les symptômes de ces maladies et les altérations observées ?

Insister sur les vues thérapeutiques qui se déduisent de ces rapports ?

C'est une question aussi ancienne que la science, que celle qui a pour objet de déterminer le siége et la nature des fièvres continues. A chaque période, marquée par quelques progrès dans l'art de guérir, ce problème s'offre de nouveau à l'esprit des médecins, et absorbe presque aussitôt toute leur attention.

Les progrès récens de l'anatomie pathologique, ne pouvaient manquer de produire de nos jours le même résultat. On a cru avoir trouvé la cause de toutes les fièvres dans des affections locales, appréciables sur les organes après la mort.

Mais il s'en faut de beaucoup que les recherches nombreuses publiées sur cet objet, aient porté la conviction dans tous les esprits. Tandis que les uns voyaient dans ces altérations organiques la cause de la maladie, les autres n'y ont reconnu que l'un de ses effets. Pour les uns, ces désordres organiques ne se manifestent que sur un système d'organes; pour les autres, plusieurs systèmes étaient affectés ou simultanément, ou d'une manière successive. D'autres enfin, tout en reconnaissant ces altérations locales diverses, ont pensé qu'elles étaient précédées ou accompagnées par un changement quelconque dans l'ensemble des organes et des fluides animaux.

Cette divergence dans les idées provient, d'une part, de la difficulté du sujet; et, d'autre part aussi, de ce que restant trop assujettis aux résultats fournis par l'anatomie

pathologique, les médecins n'ont pas tiré tout le parti possible de ceux que l'analyse chimique permet aujourd'hui d'espérer.

L'Académie a pensé que, en considérant la question du siége et de la nature des fièvres sous ce double point de vue, on pourrait arriver à des résultats plus probables et plus satisfaisans que ceux qui ont été obtenus jusqu'à ce jour.

Elle a pensé que, pour y parvenir, il était nécessaire :

1°. De déterminer avec précision quelles sont les altérations physiques et chimiques des organes et des fluides que l'observation et l'expérience peuvent faire reconnaître dans le cours des fièvres continues, et après la mort ;

2°. D'établir autant que possible les rapports qui existent entre ces altérations et les symptômes généraux et particuliers de ces fièvres, afin de distinguer parmi ces altérations celles qui sont primitives, celles qui sont simultanées, et celles enfin qui sont secondaires ou consécutives ;

3°. De montrer, d'après ces rapports et la nature des altérations reconnues, le degré de probabilité des indications thérapeutiques qui conviennent au traitement de ces maladies.

La question, ainsi établie, étant tout entière dans les faits et dans leurs rapports, c'est donc uniquement dans les résultats de l'observation et de l'expérience que doivent être puisés les élémens propres à la résoudre.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *six mille francs*. Les Mémoires devront être remis

au secrétariat de l'Institut, franc de port, avant le 1er janvier 1832.

Ce terme est de rigueur.

QUESTION DE CHIRURGIE.

Déterminer par une série de faits et d'observations authentiques quels sont les avantages et les inconvéniens des moyens mécaniques et gymnastiques appliqués à la cure des difformités du système osseux.

Désirant que cette question d'une utilité pratique immédiate soit résolue aussi complètement que possible, l'Académie demande aux concurrens :

1°. La description générale et anatomique des principales difformités qui peuvent affecter la colonne vertébrale, le thorax, le bassin et les membres ;

2°. Les causes connues ou probables de ces difformités, le mécanisme suivant lequel elles sont produites, ainsi que l'influence qu'elles exercent sur les fonctions, et particulièrement sur la circulation du sang, la respiration, la digestion et les fonctions du système nerveux;

3°. De désigner d'une manière précise celles qui peuvent être combattues avec espoir de succès par l'emploi des moyens mécaniques; celles qui doivent l'être par d'autres moyens ; enfin celles qu'il serait inutile ou dangereux de soumettre à aucun genre de traitement ;

4°. De faire connaître avec soin les moyens mécaniques qui ont été employés jusqu'ici pour traiter les difformités, soit du tronc, soit des membres, en insistant davantage sur ceux auxquels la préférence doit être accordée.

La description de ces derniers sera accompagnée de dessins détaillés ou de modèles, et leur manière d'agir devra être démontrée sur des personnes atteintes de difformités.

Les concurrens devront aussi établir par des faits les améliorations obtenues par les moyens mécaniques, non-seulement sur les os déformés, mais sur les autres organes et sur leurs fonctions, et, en premier lieu, sur le cœur, le poumon, les organes digestifs et le système nerveux.

Ils distingueront, parmi les cas qu'ils citeront, ceux dans lesquels les améliorations ont persisté, ceux où elles n'ont été que temporaires, et ceux dans lesquels on a été obligé de suspendre ou de renoncer au traitement à raison des accidens plus ou moins graves qui sont survenus.

Enfin, la réponse à la question devra mettre l'Académie dans le cas d'apprécier à sa juste valeur l'emploi des moyens mécaniques et gymnastiques proposés pour combattre et guérir les diverses difformités du système osseux.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *six mille francs*. Les Mémoires devront être remis au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1832.

Ce terme est de rigueur.

PRIX DE STATISTIQUE,

Fondé par M. *de Montyon*.

Parmi les ouvrages qui auront pour objet une ou plusieurs questions relatives à la statistique de la France,

celui qui, au jugement de l'Académie, contiendra les recherches les plus utiles, sera couronné dans la première séance publique. On considère comme admis à ce concours les Mémoires envoyés en manuscrit, et ceux qui, ayant été imprimés et publiés, seront parvenus à la connaissance de l'Académie; sont seuls exceptés les ouvrages de ses membres résidans.

Les Mémoires manuscrits ou imprimés, adressés par les auteurs, doivent être envoyés au secrétariat de l'Institut, franc de port, et remis avant le 1er janvier 1830; ils peuvent porter le nom de l'auteur : ce nom peut aussi être écrit dans un billet cacheté joint au Mémoire.

Le prix consistera en une médaille d'or équivalente à la somme de *cinq cent trente francs*. Il sera décerné dans la séance publique du premier lundi de juin 1831.

Les concurrens pour tous les prix sont prévenus que l'Académie ne rendra aucun des ouvrages qui auront été envoyés au concours; mais les auteurs auront la liberté d'en faire prendre des copies.

Séance publique du lundi 26 *juillet* 1830.

ANNONCE des prix décernés par l'Académie royale des Sciences pour l'année 1830.

1°. GRAND PRIX DE MATHÉMATIQUES.

L'Académie avait publié le programme suivant pour le prix de mathématiques qu'elle devait décerner dans la séance publique de juin 1830.

3°. PRIX D'ASTRONOMIE,

Fondé par M. *de Lalande.*

L'Académie décerne, cette année, la médaille fondée par M. de Lalande, à M. Gambart, directeur de l'Observatoire de Marseille, qui a aperçu le premier la nouvelle comète de 1830, l'a observée avec le plus grand soin, et a déterminé les élémens paraboliques de son orbite.

L'Académie a pensé que la somme réservée l'année dernière pourrait servir à deux autres médailles.

Elle en a décerné une à M. Gambey, à qui l'Observatoire royal de Paris est redevable d'une magnifique lunette méridienne munie d'un grand cercle de déclinaison, et d'un équatorial dans lequel on remarque une foule d'artifices très-ingénieux;

L'autre à M. Perrelet, inventeur d'un compteur à détente, à l'aide duquel un observateur inexpérimenté peut espérer, par exemple, dès son début, de déterminer les instans des passages d'une étoile sous les différens fils du réticule de la lunette méridienne, avec la précision d'un dixième de seconde de temps.

4°. PRIX DE MÉCANIQUE,

Fondé par M. le baron *de Montyon.*

Ce prix ayant, cette année, une valeur de *mille francs*, devait être décerné à celui qui, au jugement de l'Académie royale des Sciences, s'en serait rendu le plus digne, en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

L'Académie a décidé qu'il serait partagé : elle a accordé une médaille de la valeur de *sept cents francs* à M. Thilorier pour les perfectionnemens remarquables qu'il a apportés à sa machine à comprimer les gaz ; et une seconde médaille de *trois cents francs* à M. Babinet, professeur de physique, auteur d'une invention qui, sans ajouter au prix des machines pneumatiques ordinaires, les a rendues beaucoup plus parfaites.

5°. PRIX DE PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE,

Fondé par M. le baron *de Montyon.*

L'Académie, tout en regrettant de ne pas avoir trouvé, cette année, de travaux de physiologie expérimentale proprement dite qui lui aient paru mériter une récompense, accorde ce prix à l'ouvrage de M. Léon Dufour, intitulé : *Recherches anatomiques et physiologiques sur les hémiptères, accompagnées de considérations relatives à l'histoire naturelle et à la classification de ces insectes, avec atlas*, en considération du grand nombre de faits nouveaux et précieux pour la physiologie générale et pour la zoologie qu'il contient.

L'Académie accorde une mention honorable à l'ouvrage de M. Fourcaud, intitulé : *Lois de l'organisme vivant*, ou *Application des lois physico-chimiques à la physiologie.*

6°. PRIX FONDÉ PAR M. DE MONTYON,

En faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.

L'Académie a reçu quatre pièces. Celles qui portent les numéros 2, 3 et 4, quoique présentant toutes de

l'intérêt sous le rapport de l'utilité, ont paru ne pas pouvoir être admises au partage de la somme dont l'Académie peut disposer.

Quant aux travaux de M. le chevalier Aldini, relatifs à l'*art de préserver les pompiers de l'action de la flamme dans les incendies*, on a remarqué qu'ils tendent bien au but que s'est proposé M. de Montyon; qu'ils peuvent contribuer à la conservation des hommes et à diminuer les pertes dans les cas d'incendies; qu'ils présentent déjà des résultats utiles et positifs, et qu'en outre ils font naître de grandes espérances pour l'avenir; prenant d'ailleurs en considération le dévouement bien remarquable avec lequel M. Aldini a poursuivi ses recherches, et les dépenses considérables qu'elles ont occasionnées, l'Académie a cru devoir lui accorder, sur le montant du legs de M. de Montyon, la somme de *huit mille francs*, à titre de récompense et d'encouragement.

7°. PRIX FONDÉS PAR M. DE MONTYON,

En faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.

L'Académie a reçu cette année quarante-deux ouvrages, mémoires ou instrumens, destinés aux prix fondés par M. de Montyon, pour le perfectionnement de l'art de guérir.

Sa commission de médecine et de chirurgie a consacré à cet examen un très-grand nombre de séances; elle a fait sur chaque pièce des rapports verbaux ou écrits, et après avoir examiné en détail les instrumens ou les machines qui lui étaient soumises, elle a invité les auteurs à venir eux-mêmes lui en faire la démonstration, afin

de réunir le plus d'élémens possibles pour porter son jugement.

Sa proposition, adoptée par l'Académie, a été de n'accorder cette année ni prix ni encouragemens, quoique, dans quelques ouvrages ou moyens thérapeutiques proposés, elle ait reconnu des vues utiles, ou même des applications heureuses, dont par la suite l'art de guérir pourra retirer des résultats avantageux.

Mais, d'après les termes du programme de l'Académie, les prix ne peuvent être accordés qu'à une découverte parfaitement déterminée. Or, parmi les vues spéciales qui lui ont été soumises, les unes étaient déjà connues, les autres n'ont point encore reçu de l'expérience la sanction qu'elles doivent avoir, et pourront rentrer en lice aux concours prochains. Enfin, tout en rendant justice à quelques ouvrages qui se distinguent par un bon esprit d'observation et par une sage réserve dans les raisonnemens, l'Académie n'a pu les couronner, attendu qu'ils ne présentaient point de découverte spéciale.

8°. PRIX DE STATISTIQUE,

Fondé par M. *de Montyon*.

L'Académie a reçu sept Mémoires.

Le prix consistant en une médaille d'or de la valeur de *cinq cent trente francs* a été décerné à M. A. Puvis, ancien officier d'artillerie, membre du conseil général du département de l'Ain et secrétaire de la Société d'agriculture, etc., auteur de l'ouvrage intitulé : *Notice statistique sur le département de l'Ain en* 1828, volume in-8°.

Sur *la Salicine.*

Par M. Peschier.

L'importance qu'a présentée la découverte de la salicine, et surtout celle de sa propriété fébrifuge, m'ayant engagé à rechercher dans quelle espèce de saule cette substance se trouvait le plus abondamment, si elle s'y rencontrait en quantité suffisante pour être livrée au commerce à un prix inférieur à celui du sulfate de quinine, et quel serait le procédé le plus avantageux pour l'extraire, je m'empresse de soumettre au jugement de l'Académie le résultat de mes recherches.

Le saule blanc, *salix alba*, Linn., de l'écorce duquel quelques journaux ont annoncé que MM. Fontana et Bigatelli avaient retiré la salicine, n'en contient qu'une très-petite quantité susceptible de cristallisation, et conjointement avec les saules hasté et précoce, *salix hastata et præcox.* Il ne la donne qu'à l'état incristallisable, revêtue d'une excessive amertume.

L'écorce des jeunes branches du saule à une étamine, *salix monandra*, variété *helix*, sur laquelle j'ai opéré avec la plus grande sévérité, ne m'a donné que six deniers de salicine pure par livre d'écorce desséchée; tandis que M. Leroux en a obtenu environ vingt-quatre, et a fait espérer d'en retirer quarante-huit dans un travail en grand; mais ce qui pourrait justifier pleinement l'annonce de ce chimiste, c'est qu'il eût procédé sur l'écorce de branches de trois à quatre ans que je n'ai pu jusqu'à ce moment me procurer, ces saules étant coupés chaque année à l'usage des vanniers.

Le saule à feuilles étroites, *salix incana*, est un peu plus riche en salicine que le précédent; mais les principes mucilagineux et colorans s'y rencontrant en plus grande quantité, et le dernier y étant plus foncé, son extraction se trouve plus difficile.

Le saule osier jaune, *salix vitellina*, peut être envisagé comme ne contenant pas de salicine; tant est minime la quantité de celle qui s'y rencontre!

Passant aux moyens propres à séparer ce principe, je dirai qu'il convient de faire sécher l'écorce du saule, de la concasser, de l'entretenir en ébullition dans de l'eau pendant une heure ou deux suivant le volume, de passer le liquide par un linge, et de porter l'écorce à la presse. Après cela, on traite la liqueur avec une solution de sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'elle cesse de fournir un précipité; on la jette sur un filtre, on la reprend ensuite à l'aide de l'ébullition avec une proportion de carbonate de chaux suffisante pour décomposer l'acétate de plomb jeté en surabondance, saturer l'acide acétique et la décolorer; puis, l'ayant laissée s'éclaircir, on décante le liquide de dessus le dépôt, on lave celui-ci deux ou trois fois, on réunit les lavages au liquide, on évapore le tout à consistance d'extrait; on met ce produit, encore chaud, à la presse entre des papiers brouillards; et, après l'y avoir laissé quelques heures, on le soumet à l'action de l'alcool à 34° : on filtre le liquide alcoolique, on le concentre par voie de distillation, et par l'évaporation convenable du résidu on obtient la salicine cristallisée, à très-peu de chose près d'un blanc nacré très-pur.

Opérations qui, comme il est aisé de le concevoir,

peuvent être suivies en grand très-aisément, qui ne sont point dispendieuses, et qui ne laissent aucun doute de voir la salicine remplacer la quinine, si les espérances données par M. Leroux se confirment.

J'observerai relativement à l'addition de sous-carbonate de potasse dans la décoction de l'écorce, et au courant de gaz acide hydrosulfurique, indiqués par M. Leroux, que l'une et l'autre de ces opérations peuvent être supprimées ; car la potasse ne paraît offrir d'autre avantage que de rendre les liquides moins visqueux, et son emploi nécessite celui d'une beaucoup plus grande quantité de sous-acétate de plomb. La craie remplit à elle seule tout le rôle qu'on peut désirer tant pour décomposer le sel de plomb versé en surabondance, que pour saturer l'acide acétique, comme nous l'avons dit plus haut.

J'ajouterai que la salicine que j'avais obtenue, administrée par nos docteurs à divers malades atteints de fièvre intermittente, à la dose de 15 à 18 grains dans l'intervalle des accès, en a complètement arrêté la marche, et a répondu pleinement aux succès obtenus par par MM. Magendie, Miquel et autres.

Genève, 11 juillet 1830.

Calcul *siliceux trouvé dans l'urètre d'un agneau mérinos mâle.*

Par M. Lassaigne.

Ce calcul était blanc, un peu rosé, très-friable, en cylindre légèrement aminci vers les deux extrémités, de 13 à 14 millimètres de longueur sur 3 à 4 de diamètre

vers son milieu. Il était formé de couches superposées, qui n'adhéraient que faiblement entre elles.

Calciné au rouge-blanc dans un petit creuset de platine, il a d'abord noirci sans se boursouffler, en émettant une légère odeur de matière animale, et a laissé un résidu blanc pulvérulent, faisant environ les $\frac{8}{10}$ du calcul, et ayant toutes les propriétés de la silice. On y a aussi reconnu l'existence d'une petite quantité de peroxide de fer. Ainsi le calcul était formé essentiellement de silice, unie à une matière organique et à une petite quantité de peroxide de fer.

On avait déjà trouvé la silice associée aux autres principes des calculs, mais seulement en très-petite quantité; tandis que, dans le calcul dont il s'agit, elle en forme presque entièrement la base. Depuis peu, cependant, MM. Guesnayer, Dumaur et Guibourt ont eu occasion de constater la nature purement siliceuse de petits grains rendus par les malades.

(*Journ. de Chim. méd.*, t. VI, p. 449.)

Sur *l'Urine d'un cheval attaqué de diabète.*

Par M. Lassaigne.

Depuis trois mois environ il règne parmi les chevaux de la capitale une maladie assez extraordinaire, et en même temps assez grave, pour mériter de fixer l'attention des vétérinaires : elle doit être assimilée, d'après l'examen qu'en a fait M. Moiroud, à l'affection désignée

chez l'homme sous le nom de *diabète*. En effet, entre autres symptômes, les animaux attaqués de cette maladie rendent de cinq à six litres d'une urine très-claire, par heure.

Cette urine est très-limpide, légèrement colorée en jaune-paille, d'une odeur faible analogue à celle de l'urine dans l'état sain, rougissant le tournesol, mais très-faiblement, et seulement au bout d'un certain temps. Elle a été trouvée composée de :

Eau	98,0;
Urée, benzoate de potasse, acétate de potasse, acétate de chaux, chlorure de sodium, acide acétique libre,	1,5;
Mucus, sulfate de chaux	0,5.

L'urine analysée diffère donc de l'urine ordinaire du cheval,

1° Par une plus grande proportion d'eau (car, dans l'urine ordinaire, l'eau n'en fait que les sept huitièmes); 2° par la présence de l'acide acétique, qui est en partie à l'état de liberté; 3° par l'absence du carbonate terreux qui existe en assez grande quantité dans l'urine du cheval en santé.

On n'y a pas reconnu de matière sucrée, comme dans l'urine de l'homme diabétique.

(*Journ. de Chim. méd.*, t. VI, p. 422.)

Mémoire *sur la propagation du mouvement dans les milieux élastiques ;*

Par M. Poisson.

(Lu à l'Académie, le 11 octobre 1830.)

(Extrait.)

Tous les corps, solides, liquides, aériformes, sont susceptibles de compression. Dans les solides et les liquides, la compressibilité est très-faible, et il faut employer de très-grandes forces pour la rendre sensible. Dès qu'on enlève ces forces, les liquides reprennent leur volume primitif. Il n'en est pas de même à l'égard de tous les corps solides : les uns conservent la forme et le volume que ces forces leur avaient fait prendre ; les autres reviennent exactement à leur volume et à leur forme propres, aussitôt que ces forces ont cessé d'agir, en sorte que ces corps sont parfaitement élastiques, aussi-bien que les liquides et les gaz. Un milieu élastique peut donc être un gaz, un liquide ou un solide ; et le mouvement ayant été imprimé d'une manière quelconque à une portion limitée d'un semblable milieu, l'objet de ce Mémoire est de déterminer les lois suivant lesquelles il doit s'y propager. Pour former les équations différentielles de ce mouvement, il est nécessaire d'avoir égard à la nature intime du système, aux forces d'attraction ou de répulsion qui ont lieu entre ses molécules et qui produisent son élasticité, et à la propriété essentielle qui distingue les fluides des corps solides. C'est ce que j'ai fait dans un autre Mémoire ;

dans celui-ci, il s'agira d'intégrer ces équations, de déterminer, d'après l'état initial du système, les fonctions arbitraires qui complettent leurs intégrales; puis de déduire de ces intégrales les lois de la propagation du mouvement, et la constitution des ondes mobiles à une grande distance de l'ébranlement primitif, c'est-à-dire, leurs propriétés indépendantes du mode particulier de cet ébranlement.

Lagrange a résolu le premier problème de cette nature dans ses recherches sur la théorie du son, où il a déterminé le mouvement d'une ligne d'air ébranlée, d'une manière quelconque, dans une petite partie de sa longueur, et d'où il a conclu la vitesse du son que Newton avait trouvée d'après une supposition sur la loi du mouvement des particules fluides. L'analyse de Lagrange fait voir que cette loi est arbitraire, qu'elle dépend de la nature de l'ébranlement primitif, mais que la vitesse du son en est indépendante; ce qui explique comment Newton l'avait exactement déterminée, quoiqu'il l'eût déduite d'une hypothèse qui ne peut avoir lieu que pour un ébranlement particulier. Euler a ensuite traité cette question, en conservant à l'air ses trois dimensions, mais en supposant que le mouvement soit le même en tous sens autour du centre de l'ébranlement primitif; et il a trouvé que les ondes sphériques qui ont lieu dans ce cas, se propagent avec la vitesse déjà connue pour le cas d'un simple filet d'air. Enfin, l'intégrale que j'ai obtenue dans un autre Mémoire, pour l'équation à quatre variables indépendantes, d'où dépendent les petits mouvemens des fluides élastiques, montre que les ondes mobiles sont encore sphériques, et que leur vitesse de

propagation est la même suivant toutes les directions, quoique l'intensité du mouvement soit différente, à cause que l'ébranlement primitif n'a pas été le même en tous sens autour d'un centre donné.

Les équations aux différences partielles, que Lagrange et Euler ont considérées, ne renfermaient que deux variables indépendantes, le temps et la distance d'un point quelconque à un point fixe : celle que l'on vient de citer contient les trois coordonnées d'un point quelconque ; mais la question n'a cependant pas encore toute l'étendue dont elle est susceptible ; car cette équation est fondée sur la supposition que les trois composantes de la vitesse de chaque molécule fluide sont les différences partielles d'une fonction de ses trois coordonnées ; supposition qui peut n'avoir pas lieu à l'origine du mouvement, et qui ne permet pas que l'état initial du fluide soit entièrement arbitraire. On trouvera, dans ce nouveau Mémoire, les intégrales des équations du mouvement des fluides, non astreintes à cette restriction particulière ; et ce qu'il y a de remarquable, c'est que ces intégrales ne diffèrent de celle que j'avais précédemment obtenue, qu'en ce que la fonction arbitraire, qui était assujettie dans celle-ci à une différentiation relative au temps, est soumise, dans celles-là, à une intégration relative à la même variable. Elles conduisent, au surplus, aux mêmes conséquences, savoir, que la vitesse de la propagation est constante pour un fluide donné, la même en tous sens autour de l'ébranlement primitif, et indépendante de cet ébranlement. On en conclut aussi qu'à mesure que les ondes s'agrandissent en s'éloignant de leur centre, les vitesses propres des

molécules fluides approchent de plus en plus de leur être perpendiculaires, et les condensations ou dilatations qui les accompagnent, d'être égales aux rapports de ces mêmes vitesses à celle de la propagation. Je n'ai donc rien à changer à l'opinion que j'ai émise dans la discussion qui s'est élevée autrefois, touchant la direction du mouvement propre des molécules du fluide éthéré auquel on attribue les phénomènes de la lumière (1). Lorsque la distance au centre de l'ébranlement est très-grande par rapport à l'épaisseur des ondes, la direction du mouvement, dans un fluide quelconque, coïncide en général avec le rayon de chaque particule vibrante, et ne saurait jamais s'en écarter sensiblement. Quelles que soient les directions initiales des vitesses des molécules fluides, on est conduit à cette conséquence, en examinant la constitution des ondes, quand elles sont devenues sensiblement planes à raison de l'agrandissement de leurs rayons; et réciproquement on peut s'assurer, *à posteriori*, que l'hypothèse d'une onde plane, dans laquelle les vitesses des molécules seraient parallèles à sa surface, ou, plus généralement, dévieraient de la direction normale, ne satisferait pas aux équations connues du mouvement des fluides. Toutefois il faut observer que ces équations devront être modifiées, ce qui rendra nécessaire un nouvel examen des conséquences qui s'en déduisent, si la cause sur laquelle j'ai insisté dans un précédent Mémoire (2), et

(1) Tomes XXII et XXIII de ces *Annales*.

(2) Mémoire sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et des fluides,

que je vais rappeler en peu de mots, a un effet sensible dans les mouvemens très-rapides, par exemple, dans le cas des vibrations de l'éther lumineux.

L'hydrostatique est fondée sur le principe de l'égalité de pression en tous sens, que l'on regarde ordinairement comme une donnée de l'expérience dans l'équilibre des fluides, et que l'on étend par analogie à leur état de mouvement. Pour s'en former une idée précise, il faut supposer que l'on ait mené par un point donné dans l'intérieur d'un fluide quelconque, un plan qui le divise en deux parties, et concevoir, dans l'une de ces deux parties, un filet cylindrique très-délié, perpendiculaire à ce plan et aboutissant au point donné. L'action exercée par l'autre partie du fluide sur ce filet, en vertu des attractions et répulsions mutuelles de leurs molécules, sera la pression relative à ce plan et au point dont il s'agit. Cela étant, le principe de l'égalité de pression en tous sens autour de chaque point consiste en ce que cette action est normale au plan auquel elle répond, et indépendante de sa direction. Or, il est facile de démontrer que ces deux conditions ne peuvent être remplies, à moins que la contraction linéaire ne soit la même, suivant toutes les directions autour d'un même point; ce qui n'empêche pas qu'elle ne change par degrés insensibles, d'un point à un autre, selon une loi quelconque dépendante de la variation de matière du fluide, s'il n'est pas homogène, et des forces appliquées à ses molécules. Cette disposition ayant lieu dans

---

lu à l'Académie le 12 octobre 1829, et imprimé dans le 20e cahier du *Journal de l'Ecole polytechnique*, qui paraîtra incessamment.

l'intérieur d'un fluide, si on le comprime par de nouvelles forces agissantes à sa surface, ou directement sur ses molécules, il faudra que les intervalles qui les séparent diminuent tous, dans un même rapport, autour d'un point donné; en sorte qu'elles forment, dans l'étendue de sa sphère d'activité, un groupe construit sur une plus petite échelle, mais semblable à celui qui existait auparavant. C'est ce qui n'arrive pas dans les corps solides, où la contraction est généralement différente suivant différentes directions, et où il y a même contraction dans le sens de la force comprimante, et dilatation dans un sens perpendiculaire à sa direction. Mais un groupe d'une très-petite étendue, et composé néanmoins d'un nombre immense de molécules fluides, que l'on a dérangé de son état primitif, ne peut revenir instantanément à l'égalité de contraction en tous sens, d'où dépend l'égalité de pression : il y doit employer un certain intervalle de temps qui n'est pas infiniment petit, dont la grandeur peut varier avec la nature du fluide, et pendant lequel la pression n'est pas la même suivant toutes les directions. Cette circonstance n'influe aucunement sur l'état d'équilibre d'un fluide, qui ne s'observe qu'après que le temps dont il s'agit est écoulé: s'il est très-court, comme on peut le supposer à l'égard des fluides aériformes et des liquides qui ont très-peu de viscosité, on en pourra faire abstraction, excepté dans les mouvemens très-rapides, où ce temps devra être pris en considération, et dans lesquels, pour cette raison, le principe de l'égalité de pression n'aura plus lieu. C'est, par exemple, ce que l'expérience semblerait indiquer relativement à la vapeur d'eau qui se meut

dans un tube, et qui exerce, en avant, une très-forte pression, et latéralement une pression très-faible. Les équations du mouvement des fluides ne se déduiront plus alors des conditions de leur équilibre, combinées avec le principe de D'Alembert. On peut voir, dans le Mémoire cité plus haut, comment elles seront modifiées, et la forme nouvelle qu'elles prendront, soit dans l'intérieur, soit à la surface libre des fluides, ou à la surface des parois qui les contiennent.

Les lois de la propagation du mouvement sont les mêmes dans les liquides et dans les fluides aériformes, lorsqu'elle est due à leur élasticité; car il ne faut pas confondre cette propagation avec celle des ondes à la surface et dans l'intérieur d'un liquide pesant regardé comme incompressible. J'ai déterminé dans un autre Mémoire les lois assez compliquées de ce dernier mouvement; il n'en sera pas question dans celui-ci; mais comme il serait bon d'avoir égard à la fois à l'élasticité et à la pesanteur du liquide, je me propose de reprendre ce problème très-prochainement sous ce nouveau point de vue.

Les intégrales des équations relatives aux vibrations des corps solides, que j'ai données dans l'*Addition* à mon Mémoire sur l'équilibre et le mouvement de ces corps (1), montrent que le mouvement imprimé à une portion limitée d'un semblable milieu donnera naissance, en général, à deux ondes mobiles qui s'y propageront uniformément, avec des vitesses différentes dont le rap-

(1) Tome VIII des nouveaux Mémoires de l'Académie, page 623.

port sera celui de la racine carrée de trois à l'unité. Ainsi, par exemple, si un ébranlement quelconque avait lieu dans l'intérieur de la terre, nous éprouverions à sa surface deux secousses séparées l'une de l'autre par un intervalle de temps qui dépendrait de la profondeur de l'ébranlement et de la matière de la terre, regardée comme homogène dans toute cette profondeur. Sous le rapport de leur forme analytique, les intégrales que je viens de rappeler sont, je crois, les plus simples qu'on puisse obtenir; mais elles seraient peu propres à la discussion du phénomène dont elles renferment implicitement les lois; et, pour connaître la constitution des ondes mobiles à une grande distance du lieu de l'ébranlement, il faudra recourir aux nouvelles intégrales des mêmes équations, auxquelles je suis parvenu dans le Mémoire que je présente aujourd'hui à l'Académie. Voici les conséquences générales qui s'en déduisent : elles sont uniquement relatives à un corps solide non cristallisé, ou dont la constitution et par suite l'élasticité sont les mêmes en tous sens autour de chaque point; mais j'ai aussi fait voir, dans ce Mémoire, comment on obtiendrait les intégrales des équations qui se rapportent à des milieux dans lesquels l'élasticité est différente suivant différentes directions, pourvu que ce milieu fût homogène, et que sa constitution ne changeât pas d'un point à un autre; et, à l'égard de ces équations, je rappellerai que si l'on n'en restreint pas la généralité par des suppositions particulières, elles doivent renfermer trente-six coefficiens constans qui se réduisent à un seul dans le cas des corps non cristallisés (1).

---

(1) C'est ce que j'ai prouvé dans le Mémoire cité plus

Les deux ondes mobiles qui se propagent dans ces corps sont sphériques et de la même épaisseur. L'intensité du mouvement mesurée par la somme des forces vives prise dans toute cette épaisseur, varie, pendant le déplacement de chacune de ces ondes, suivant la raison inverse du carré de son rayon, et d'un point à un autre d'une même onde, suivant une loi dépendante de l'ébranlement primitif. Quelles qu'aient été les directions initiales des vitesses imprimées aux molécules dans l'étendue de cet ébranlement, il ne subsiste finalement que des vitesses dirigées suivant les rayons des ondes mobiles et des vitesses perpendiculaires à ces rayons. Les premières ont lieu exclusivement dans les ondes qui se propagent le plus rapidement, et elles y sont accompagnées de dilatations qui leur sont proportionnelles, en sorte que ces ondes sont constituées comme celles qui se répandent dans les fluides. Les vitesses perpendiculaires aux rayons, ou parallèles aux surfaces, existent, aussi exclusivement, dans les autres ondes dont la vitesse de propagation est à celle des premières comme l'unité est à la racine carrée de trois : elles n'y sont accompagnées d'aucune augmentation ou diminution de la densité du milieu; circonstance digne de remarque, qui ne s'était point encore présentée dans les mouvemens d'ondulation, que les géomètres avaient examinés jusqu'à présent. Pour qu'il n'y ait qu'une seule espèce d'ondes, il faut que l'ébranlement primitif satisfasse à des conditions particulières, difficiles à remplir relativement aux ondes les

---

haut, qui fait partie du 20e cahier de l'*École polytechnique*.

plus lentes. On trouve que les plus rapides subsistent seules, comme cela doit être, lorsque cet ébranlement a été semblable en tous sens autour d'un point donné, auquel cas le mouvement produit est aussi le même dans toutes les directions.

De ce qu'il se propage, dans les corps solides, des ondes pour lesquelles les vitesses propres des molécules sont perpendiculaires à leurs rayons respectifs, on n'en doit rien conclure à l'égard de l'éther lumineux qui ne peut être qu'un fluide t[illegible]u travers duquel la terre et les corps célestes [illegible] me[illegible] librement. A la vérité, ce fluide, sembla[illegible] e[illegible] un corps solide, ne présente qu'un asse[illegible]cules soumises à leur action mutuel[illegible] m[illegible] suit pas que les mêmes équations du[illegible] ve[illegible]nt convenir à deux systèmes aussi essent[illegible]érens l'un de l'autre; et si les équations ordinaires des fluides doivent être modifiées en les appliquant à l'éther lumineux, ce ne peut être qu'à raison de la rapidité de ses vibrations, et par les considérations ci-dessus exposées, qui rapprochent, en quelque sorte, les fluides des solides, sans cependant les identifier.

Observons enfin que, quelles que soient les équations auxquelles on ait recours pour déterminer les lois de la propagation du mouvement dans un milieu élastique, soit que l'on fasse usage des équations relatives aux corps solides, soit que l'on emploie les équations ordinaires des fluides, fondées sur l'égalité de pression en tous sens, ou ces équations modifiées comme on l'a vu plus haut, il faudra toujours s'astreindre à la condition que le mouvement a d'abord été circonscrit dans une

portion du système limitée en tous sens. Ainsi, la considération des ondes planes et indéfiniment étendues est tout-à-fait étrangère à ce genre de question. Un nombre infini de semblables ondes qui auraient à l'origine du mouvement une petite partie commune à toutes, n'est pas propre à représenter l'état initial d'un milieu ébranlé seulement dans cette partie. En se propageant, elles laisseraient en arrière un espace limité en tous sens, qui s'agrandirait continuellement et dans lequel le mouvement serait nul; mais au-delà, les particules du milieu seraient dans un état de vibrations plus ou moins sensibles; et si l'on prenait la surface qui termine cet espace et que les ondes touchent à chaque instant, pour la surface de l'onde résultante, il arriverait que les points du système vibreraient déjà avant que cette onde mobile y fût parvenue; ce qui est contraire à la nature de la question, et n'a lieu dans aucun des mouvemens d'ondulation que l'on a considérés dans ce Mémoire.

ANALYSE *de plusieurs verres de différentes sortes.*

PAR Mr P. BERTHIER.

JE partagerai en quatre espèces les verres dont je rapporterai l'analyse dans cet article : 1° les verres blancs; 2° les verres à pivette; 3° les verres à bouteille; 4° et les cristaux.

Verres blancs. Voici la composition de cinq verres de cette espèce :

	Nemours. (1)	Bohême. (2)	Venise. (3)	Tubes. (4)	Tubes. (5)
Silice.	0,720	0,717	0,686	0,734	0,692
Chaux.	0,064	0,103	0,110	0,042	0,076
Potasse.	.....	0,127	0,069	0,172	0,158
Soude.	0,170	0,025	0,081	.....	0,030
Magnésie.	.....	.....	0,021	.....	0,020
Alumine.	0,026	0,004	0,012	0,015	0,012
Oxide de fer.	0,011	0,003	0,002	0,010	0,005
Oxide de manganèse.		0,002	0,001	0,010	
Oxide de plomb. . . .	.....	.....	.....	0,010	
	0,991	0,981	0,982	0,993	0,991

(1) Verre blanc de Bagneaux, près Nemours (département de Seine-et-Marne). Il est très-blanc : on en fait des bocaux pour pendules, etc. Il contient une trace d'oxide de cuivre qui provient probablement des outils. Sa composition est telle que la silice renferme à peu près cinq fois autant d'oxigène que toutes les bases réunies.

(2) Verre blanc de Neuvelt en Bohême. On le débite en gobeleterie. Il est de la plus grande beauté, d'une limpidité parfaite et incolore, même en masses assez grandes, et il est fabriqué avec un tel soin qu'il ne présente presque aucune bulle. Selon M. Perdonnet, on le prépare avec un mélange de 100 de quarz, 50 de chaux caustique, 75 de carbonate de potasse et une très-petite quantité de nitre, d'acide arsénieux et de peroxide de manganèse. On ne peut pas y découvrir la présence de l'arsenic par l'analyse. La silice contient six fois autant d'oxigène que

les bases, et la composition du verre est à très-peu près exactement représentée par la formule $CS^6 + (K, N) S^6$.

(3) Verre blanc de Venise. Ce verre provient d'anciennes glaces. Les opticiens s'en servent pour les instrumens d'optique, et prétendent qu'il est préférable au verre de Saint-Gobain, parce qu'il attire moins l'humidité. Vu sur la tranche, il a une légère teinte enfumée sans nuance de vert ni de bleu. La silice contient à peu près quatre fois autant d'oxigène que les bases.

(4) Verre blanc tiré en tubes pleins, dits *baguettes à agiter*. L'oxide de plomb provient sans doute d'une petite quantité de cristal jeté dans les pots avec le *groisil*.

(5) Verre blanc dont se servent les émailleurs pour faire les petits instrumens de chimie, les perles, etc. Il est beaucoup plus fusible que le verre blanc ordinaire : aussi contient-il notablement plus d'alcali ; l'oxigène de la silice est à l'oxigène des bases dans le rapport de un peu plus de 5 à 1.

Suivant M. Tassaert, le verre à glace de Saint-Gobain contient, terme moyen, 0,76 de silice et alumine, 17 de soude, 0,06 de chaux et 0,01 d'oxides de fer, de manganèse et de cuivre. L'oxide de cuivre provient des cuillers et des spatules, et lui donne souvent une teinte bleue très-prononcée. Autrefois on exigeait dans le commerce que la teinte fût légèrement verte ; maintenant on demande qu'elle soit légèrement jaune. On prépare ce verre avec un mélange de sable blanc, de carbonate de soude et de chaux caustique.

Il résulte des analyses précédentes que les verres blancs sont des silicates qui contiennent au moins deux bases, la chaux et un alcali. L'alcali peut être la potasse ou la

soude, ou un mélange de l'un et de l'autre. La fusibilité de ces verres dépend des proportions relatives des trois élémens dont ils se composent; elle est d'autant plus grande que la proportion de silice est moins forte, et pour une même quantité de silice elle s'accroît avec la proportion de l'alcali. Leur dureté dépend principalement de la proportion de la silice et augmente avec cette proportion. Les plus fusibles sont aussi ceux qui se laissent le plus aisément attaquer par les acides, et par conséquent ceux qui s'altèrent le plus par une longue exposition à l'air. On pourrait obtenir des verres très-durs, très-beaux et de tel degré de fusibilité que l'on voudrait avec de la silice et un alcali seulement; mais ils auraient peu de tenacité et d'élasticité; la présence de la chaux est nécessaire pour leur donner ces qualités. Il est très-probable que d'autres bases, comme la baryte et la magnésie, auraient le même effet; mais comme la chaux est commune et à bas prix, il est naturel qu'on l'ait employée partout. Là où le combustible est très-cher, les fabricans ont intérêt à faire du verre très-fusible, et par conséquent à employer beaucoup d'alcali; mais ces sortes de verres sont de mauvaise qualité, et finissent par se couvrir d'efflorescence à l'air. Dans les lieux où, au contraire, le combustible est à vil prix, on économise l'alcali et l'on fabrique des verres excellens. Comme les silicates multiples ont une fusibilité qui est toujours plus grande que la fusibilité moyenne des silicates qu'ils renferment, il est évident qu'il y aurait de l'avantage à employer dans la fabrication des verres un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, au lieu de se servir de l'un ou de l'autre seulement, comme cela se fait presque



toujours. De cette manière, avec une même quantité pondérable de matières alcalines, on obtiendrait des verres plus fusibles, et qui par conséquent consommeraient moins de combustible qu'en employant la potasse ou la soude isolément, et ces verres seraient cependant aussi durs et aussi inaltérables, puisqu'ils ne renfermeraient pas une plus grande proportion de bases.

Verres à pivettes. On appelle ainsi les verres communs d'un vert pâle d'aigues marines, dont on fait des fioles à médecine et toute la verrerie commune. Ces verres sont durs, solides, et ils ont la propriété très-précieuse *d'aller sur le feu* beaucoup mieux que les verres blancs. Voici la composition de quatre sortes de verres à pivettes pris dans le commerce et façonnés en instrumens de chimie.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Silice.............	0,716	0,692	0,635	0,620
Chaux............	0,100	0,130	0,162	0,156
Potasse...........	0,106	0,080	0,105	.....
Soude.............	.....	0,030	.....	0,164
Magnésie..........	.....	0,006	.....	0,022
Alumine...........	0,030	0,036	0,045	0,024
Oxide de fer.......	0,015	0,016	0,025	0,007
Oxide de manganèse.	0,003	.....	0,012	.....
	0,970	0,990	0,984	0,993

La quantité d'oxigène de la silice est à la quantité d'oxigène de toutes les bases :: 6 à 1 dans le verre (1), :: 5 : 1 dans le verre (2), :: 7 : 2 dans le verre (3) et

: : un peu plus de 3 : 1 dans le verre (4). La composition de ces verres est donc extrêmement variable; c'est à la présence d'une plus forte proportion de chaux que celle qui existe dans le verre blanc qu'ils doivent leurs qualités. Leur teinte verte n'est pas essentielle et tient à ce que l'on emploie pour les fabriquer des sables communs un peu ferrugineux et argileux.

Verres à bouteilles. Trois verres à bouteilles réputés d'excellente qualité ont été trouvés composés comme il suit :

	Souvigny. (1)	Saint-Etienne. (2)	Epinac. (3)
Silice.............	0,600	0,604	0,596
Chaux............	0,223	0,207	0,180
Baryte..............	.....	0,009	. ...
Potasse...........	0,031	0,032	0,032
Soude............			.....
Magnésie.........	.....	0,006	0,070
Alumine..........	0,080	0,104	0,068
Oxide de fer.......	0,040	0,038	0,044
Oxide de manganèse.	0,012		0,004
Oxide de cuivre. ...			
Acide phosphorique.	0,004		.....
	0,990	1,000	0,994

(1) Verre de Souvigny, près Moulins (département de l'Allier). Les bouteilles que l'on fabrique avec ce verre passent pour être d'excellente qualité, et on les recherche beaucoup à Paris. Il entre dans sa préparation du sable que l'on retire de la rivière d'Allier, de la marne blanche

provenant d'un terrain de calcaire d'eau douce, des cendres lessivées et un peu de sel marin. L'acide phosphorique provient évidemment des cendres qui contiennent toujours une certaine quantité de phosphate de chaux. Dans ce verre, l'oxigène de la silice est à l'oxigène des bases : : 5 : 2.

(2) Verre de Saint-Étienne (département de la Loire), pour la préparation duquel on emploie du sulfate de baryte. L'analyse, faite avec le plus grand soin, n'ayant donné qu'une très-faible proportion de baryte, il faut que, dans l'opération qui a produit l'échantillon qu'on m'a remis, on n'ait employé que très-peu de sulfate, ou bien que la plus grande partie de ce sel se soit précipitée au fond des pots, à la faveur de sa grande densité, avant d'avoir été décomposé. La baryte peut donner de la fusibilité aux silicates; et, sous ce rapport, elle est propre jusqu'à un certain point à remplacer les alcalis; mais comme ceux-ci n'entrent que pour une très-faible proportion dans les verres à bouteille, et qu'ils sont fournis pour la plus grande partie par la *charée* (cendres lessivées) sans dépense, il ne paraît pas qu'on puisse tirer un grand avantage de l'emploi du sulfate de baryte dans la fabrication des bouteilles : aussi dit-on que l'on y a renoncé à Saint-Étienne. Quoi qu'il en soit, toutes les fois que l'on voudra en faire usage, il conviendra de le mélanger avec une quantité de charbon calculée pour changer l'acide sulfurique en acide sulfureux; on facilitera beaucoup ainsi la combinaison de la baryte avec la silice. Dans le verre de Saint-Étienne, l'oxigène de la silice est à l'oxigène des bases : : 5 : 2.

(3) Verre d'Épinac, près Autun (département de Saône-et-Loire), on fabrique ce verre avec deux sables que l'on ramasse auprès de l'établissement, et sans mélange de cendres lessivées ni d'aucune autre matière. L'un de ces sables est calcaire et se compose de

Chaux..........	0,348	ou carbonate de chaux.	0,617
Magnésie........	0,172	—— de magnésie.	0,356
Acide carbonique.	0,453	argile............	0,012
Argile.........	0,012		0,985.
	0,985.		

L'autre sable est un mélange de très-petits grains de quarz et de feld-spath enduits d'une légère couche d'oxide de fer; il contient :

Silice............	0,800	
Alumine..........	0,110	
Potasse...........	0,060	0,997.
Oxide de fer.......	0,020	
Oxide de manganèse.	0,007	

Dans le verre d'Épinac, la quantité d'oxigène de la silice est à la quantité d'oxigène des bases dans le rapport d'un peu moins de 5 à 2, ainsi que dans les deux verres précédens.

La formule $(C, M, K, N) S^3 + (A, f, M) S^2$ représente très-approximativement la composition de ces trois verres; mais il ne faut pas attacher à ces formules plus d'importance qu'elles n'en ont réellement.

Dans les verres à bouteilles, le fer n'est ni à l'état de protoxide, ni à l'état de peroxide, mais au degré intermédiaire d'oxidation; on l'amène à ce degré par un tour

de main qui consiste le plus souvent à agiter le verre fondu avec du bois vert. On arrive ainsi à obtenir la nuance de couleur que les consommateurs exigent. Peut-être les matières fuligineuses contribuent-elles à produire cette nuance.

Les verres à bouteilles sont beaucoup plus difficiles à fondre que les autres verres, parce qu'ils contiennent une grande proportion d'alumine et très-peu d'alcali. Les moins fusibles sont les meilleurs. On en fabrique à Paris, par exemple, qui contiennent moins de silice et beaucoup plus de chaux que ceux dont nous avons donné la composition; mais ces verres ont l'inconvénient d'être attaquables à la longue par le vinaigre.

Cristaux. — Voici la composition de trois cristaux :

	Vonêche. (1)	Newcastle. (2)	Londres. (3)
Silice.............	0,560	0,514	0,592
Oxide de plomb....	0,344	0,374	0,282
Potasse...........	0,066	0,094	0,090
Alumine..........	0,010	0,012	
Oxide de fer.......	....	0,008	0,004
Oxide de manganèse.	....		0,010
	0,980	1,002	0,978

(1) Cristal de Vonêche (Pays-Bas), de premier choix. On le prépare avec un mélange de 3 *P* sable blanc, 2 *P* minium et 1 *P* carbonate de potasse. Sa composition est représentée par la formule $KS^6 + 2PS^8$.

(2) Cristal de Newcastle en Angleterre. Il entre dan sa composition du sable blanc, de la litharge, de la po tasse purifiée, du nitre et du peroxide de manganèse on ne se sert pas du tout de minium. La silice contien cinq fois autant d'oxigène que les bases.

(3) Cristal dont on fait les instrumens de physique et c chimie à Londres. Il est d'un blanc parfait et sans bulle La quantité d'oxigène de la silice est à la quantité d'ox gène des bases :: 8 : 1, ainsi que dans le cristal Vonêche.

Toutes les combinaisons simples de la silice et l'oxide de plomb étant colorées, pour avoir des verr plombeux incolores, on est obligé d'ajouter à ces de substances une autre base : on prend pour cette base alcali, afin que ces verres soient très-fusibles. Les fab cans assurent qu'il faut nécessairement employer potasse, et que, si l'on se servait de la soude, le ve aurait une teinte bleue prononcée. Les cristaux s d'autant plus fusibles et d'autant plus éclatans qu renferment plus d'oxide de plomb ; mais en même ten ils sont d'autant moins durs et d'autant moins propre résister à l'action des agens chimiques.

Analyse *d'un calcul biliaire formé principalem de carbonate de chaux.*

Par MM. Bally et Henry fils.

M. Bally avait trouvé ce calcul dans la vésicule liaire d'une femme. Isolé d'une substance glaire

jaunâtre et visqueuse, il a présenté les propriétés suivantes : il était blanc, de la grosseur d'une petite noisette, d'une forme ovoïde un peu allongée, d'une consistance d'abord légèrement molle, mais qui est devenue plus ferme au bout de quelque temps. Sa texture grenue offrait deux ou trois points comme pétrifiés, qui, détachés et vus à la loupe, laissaient voir une cristallisation distincte; il présentait aussi à sa surface deux points tachés par une matière verdâtre, probablement celle de la bile. Il a été trouvé composé de :

Matière animale, analogue au mucus ou plutôt à l'albumine.................	10,81 ;
Carbonate de chaux....................	72,70 ;
Phosphate de chaux....................	13,51 ;
Oxide de fer, matière grasse et colorante de la bile, et perte.....................	2,98.
	100,00.

Il nous paraît que cette concrétion, remarquable par l'absence totale de cholestérine, n'a aucun rapport avec celles trouvées dans la vésicule biliaire, et dans lesquelles on reconnaît toujours la présence de la cholestérine et de la résine de la bile, soit qu'elles proviennent de l'homme ou des animaux. Nous ne connaissons qu'un seul fait publié par M. Marcet (t. XIII, p. 43 de ce journal), où le carbonate de chaux fait, avec la matière verte de la bile, la base totale d'un calcul biliaire humain.

(Extrait du *Journ. de Pharm.*, t. XVI, p. 196.)

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-QUATRIÈME VOLUME.

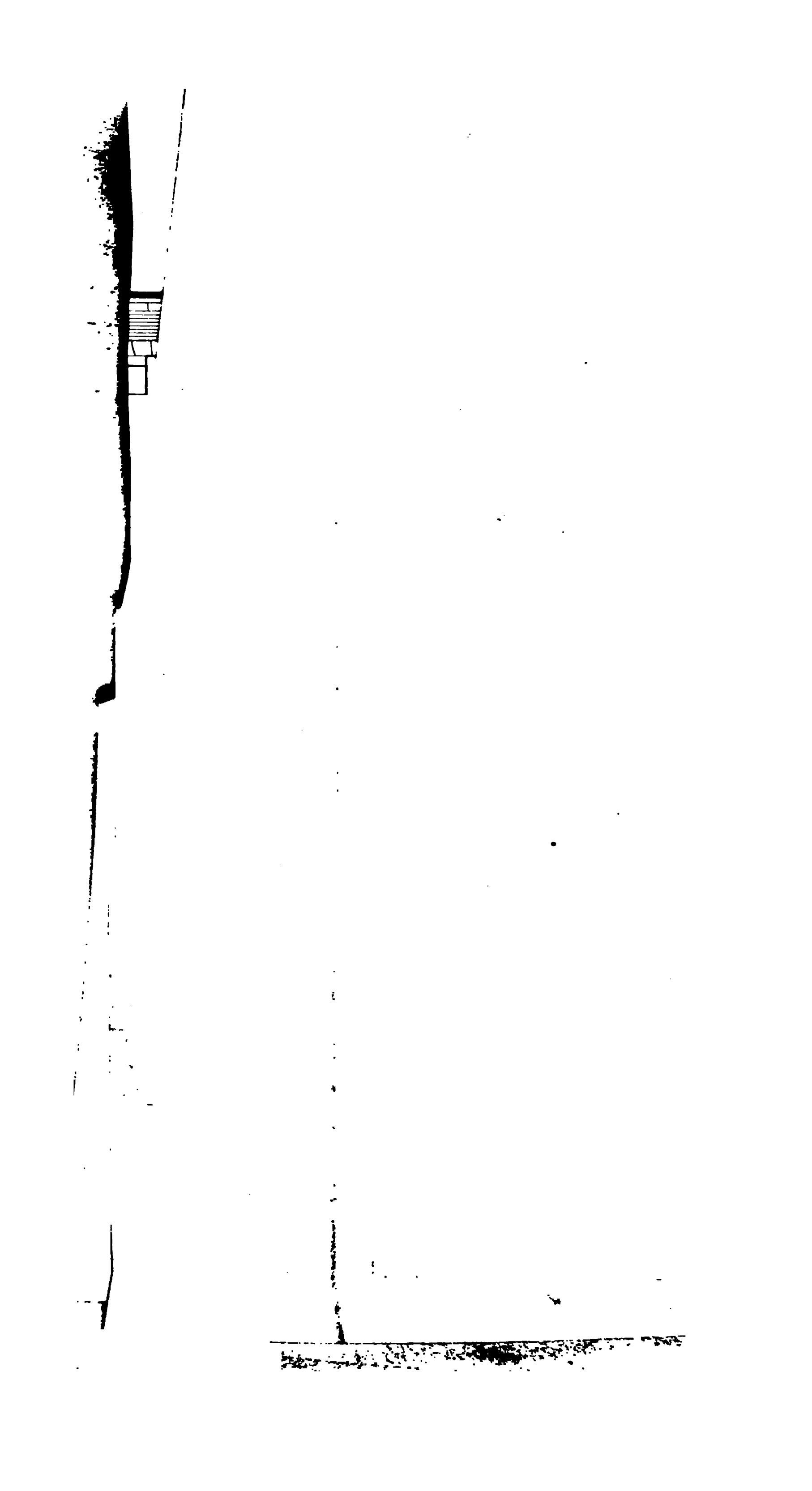


Planche 2.

